

Struktura i svojstva PEG/n-ZnO nanokompozita

Glibo, Franjo

Master's thesis / Diplomski rad

2025

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:993482>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Franjo Glibo

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Franjo Glibo**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 18. veljače 2025.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 21. veljače 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Franjo Glibo

STRUKTURA I SVOJSTVA PEG/n-ZnO NANOKOMPOZITA
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, veljača 2025.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, akademske godine 2023./2024.*

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić i prof. dr. sc. Mireli Leskovic na predloženoj temi i mogućnosti da ovaj rad završim pod njihovim mentorstvom, razumijevanju i pomoći prilikom izrade ovoga rada. Zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na pruženoj velikoj pomoći u laboratoriju. Zahvaljujem i svim kolegama i djelatnicima fakulteta koji su mi pomagali kako tijekom svih godina studija, te mi uljepšali studentske dane. Velika hvala mojoj obitelji i prijateljima i Ani za svu pomoć, strpljenje i potporu koju su mi pružili u svakom trenutku mog školovanja i života.

SAŽETAK

U ovom radu istražena su svojstva PEG12000 i PEG20000 polimera i PEG/n-ZnO kompozita s različitim udjelom nanočestica. PEG koji ima vrlo dobru biokompatibilnost i hidrofilna svojstvima, odabran je kao polimerna matrica, dok je nano ZnO, zahvaljujući svojim antibakterijskim svojstvima i svojstvima apsorpcije UV zračenja, odabran je kao punilo. Kompoziti su pripremljeni u vodenoj otopini zamiješavanjem nano-ZnO čestica s PEG polimerom.

Svojstva PEG polimera i PEG/n-ZnO kompozita različitog sastava istražena su primjenom različitih tehnika. Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru. Toplinska svojstva istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize. Istražena su svojstva PEG i PEG/n-ZnO nakon ubrzanog starenja djelovanjem UV zračenja u vremenu od 24 sati i 120 sati. Strukturne promjene nakon UV zračenja praćene su primjenom FTIR (Fourier-transform infracrvena spektroskopija) analize. Rezultati su pokazali da se na međupovršini PEG20000/n-ZnO uspostavljaju slabije interakcije u odnosu na PEG12000/n-ZnO. Kompoziti s većim udjelom nanočestica razrušavaju kristalnu strukturu PEG polimera i ne doprinose povećanju na toplinske stabilnosti. Bolja zaštitna svojstva od UV zračenja pokazao je sustav s PEG12000 i većim udjelom n-ZnO punila.

Ključne riječi: polietilen-glikol (PEG), cinkov oksid (ZnO), polimerni nanokompoziti, toplinska analiza, analiza površine

ABSTRACT

In this study, the properties of PEG12000 and PEG20000 polymers and of PEG/n-ZnO composites with different nanoparticle contents were investigated. PEG, which has very good biocompatibility and hydrophilic properties, was chosen as the polymer matrix, while nano-ZnO was selected as the filler due to its antibacterial and UV absorption properties. The composites were prepared in aqueous solution by mixing nano-ZnO particles with PEG polymers.

The properties of the PEG polymers and the PEG/n-ZnO composites of different compositions were investigated using different techniques. The surface properties were determined by measuring the contact angle with a goniometer. The thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The properties of PEG and PEG/n-ZnO were investigated after accelerated aging by UV irradiation over 24 hours and 120 hours. Structural changes after UV irradiation were monitored by FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) analysis. The results showed that weaker interactions occur at the PEG20000/n-ZnO interface compared to PEG12000/n-ZnO. Composites with a higher content of nanoparticles disable the crystalline structure of the PEG polymer and do not contribute to an increase in thermal stability. The system with PEG12000 and a higher content of n-ZnO filler showed better protective properties against UV radiation.

Keywords: polyethylene glycol (PEG), zinc oxide (ZnO), polymer nanocomposites, thermal analysis, surface analysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. POLIMERNI NANOKOMPOZITI.....	2
2.2. POLIETILEN – GLIKOL (PEG).....	5
2.3. CINKOV OKSID (ZnO).....	6
2.4. NANOČESTICE.....	7
2.5. POVRŠINSKI FENOMENI.....	8
2.5.1. Napetost površine	8
2.6. PARAMETRI ADHEZIJE	9
2.6.1. Rad adhezije	9
2.6.2. Slobodna energija međupovršine.....	10
2.6.3. Koeficijent razlijevanja.....	12
2.7. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA – MODELI	13
2.7.1. Owens Wendt model.....	14
2.7.2. Wu model.....	15
2.8. TOPLINSKA SVOJSTVA	16
2.9. METODE KARAKTERIZACIJE.....	22
2.9.1. Kontaktni kut - Goniometar.....	22
2.9.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	23
2.9.3. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	25
2.9.4. FTIR („Fourier-transform infrared spectroscopy“.....)	26
2.9.5. UV ubrzano starenje	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. MATERIJALI.....	27
3.2. PRIPRAVA PEG/n-ZnO KOMPOZITA.....	28
3.3. KARAKTERIZACIJA PEG/n-ZnO KOMPOZITA.....	28
3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije	28
3.3.2. DSC analiza	29
3.3.3. TGA analiza	30
3.3.4. FTIR analiza	30
3.3.5. Ubrzano UV starenje PEG/n-ZnO kompozita.....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA SLOBODNE POVRŠINSKE ENERGIJE	32
4.2. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)	37
4.3. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE (TGA).....	42
4.4. UTJECAJ UV ZRAČENJA NA SVOJSTVA PEG/n-ZnO KOMPOZITA.....	46
4.4.1. Rezultati FTIR analize	46
4.4.2. Rezultati DSC analize	55
4.4.3. Rezultati TGA analize	58
6. ZAKLJUČAK	61
8. LITERATURA	62

1. UVOD

Polimeri imaju široku uporabu zbog svojih odličnih primjenskih svojstava, male gustoće, trajnosti i jednostavnosti obrade. Polimeri pak imaju relativno slaba toplinska, mehanička i električna svojstva u usporedbi s metalima i keramikom. Jedan od načina za postizanje željenih svojstava određenog materijala su ojačanje vlaknima, pločicama te nanočesticama. Takvi materijali se nazivaju polimernim kompozitnim materijalima. Polimerni nanokompoziti su relativno nova vrsta kompozitnih materijala koji imaju anorganske nanočestice raspršene u različitim polimernim matricama kako bi se poboljšala njihova svojstva.

U području različitih grana inženjerskih istraživanja razvoj naprednih materijala s poboljšanim svojstvima postao je ključni fokus u znanosti o materijalima. Jedan od najzanimljivijih i najperspektivnijih pravaca u ovom istraživačkom području su nanokompoziti, posebno oni koji kombiniraju polimere i nanočestice. Među njima, PEG/nZnO nanokompoziti predstavljaju zanimljiv primjer zbog svojih izuzetnih svojstava koja se dobivaju sinergijom polimera polietilen glikola (PEG) i nanočestica cink oksida (nZnO).

Polietilen glikol (PEG) je poznat po svojoj biokompatibilnosti, topljivosti u vodi i širokoj primjeni u biomedicinskim i industrijskim aplikacijama. S druge strane, nanočestice cink oksida (nZnO) posjeduju značajna antimikrobna svojstva, visoku površinsku aktivnost i fotokatalitička svojstva koja ih čine korisnima u različitim tehnološkim i ekološkim primjenama. Kombinacija ovih materijala u formi nanokompozita nudi potencijal za stvaranje novih funkcionalnih materijala s poboljšanim svojstvima u odnosu na njihove pojedinačne komponente.

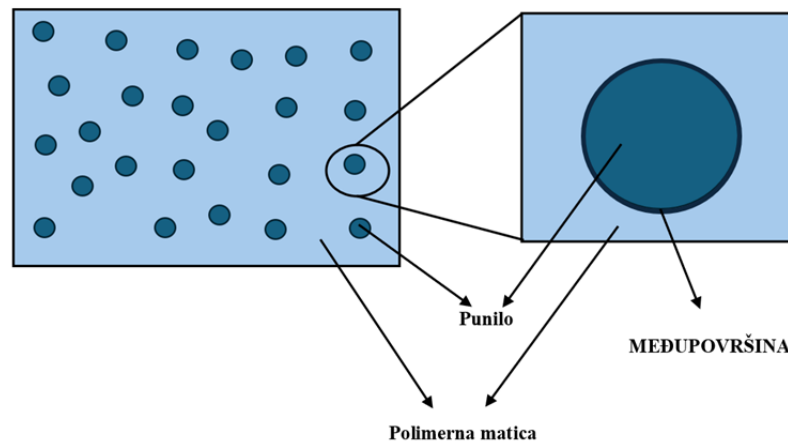
Ovaj diplomski rad istražuje svojstva PEG/nZnO nanokompozita, pružajući pregled njihovih karakteristika, metode pripreme i potencijalnih primjena, usredotočujući se na karakteristike koje nastaju interakcijom između polimera i nanočestica. Analizom trenutnih istraživanja i razvojnih trendova, cilj je razumjeti kako kombinacija PEG-a i nZnO nanočestica utječe na osobine materijala, kao i kako ti materijali mogu pridonijeti napretku u različitim industrijama.

Razumijevanje strukture i svojstava PEG/nZnO nanokompozita omogućit će bolje usmjeravanje budućih istraživanja i inovacija, te može otvoriti nove mogućnosti za razvoj visoko funkcionalnih materijala u polju biomedicine, zaštite okoliša i tehnologije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi koji se sastoje od polimerne matrice kao kontinuirane faze i anorganske komponente (punila) koja je diskontinuirana faza sustava.

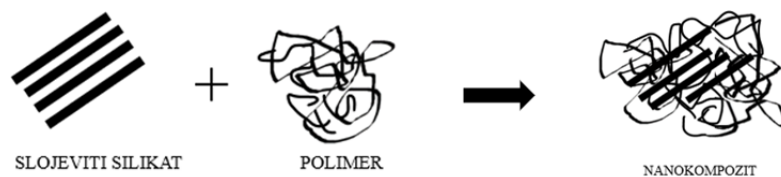


Slika 1. Međupovršina u kompozitu

Nanokompoziti su pak višefazni materijali koji moraju sadržavati jednu komponentu (punilo) u rasponu nanoveličina (duljina najduže dimenzije čestice do 100 nm). Zahvaljujući punilu u rasponu nanoveličina, nanokompoziti pokazuju vrlo dobra svojstva i karakteristike u usporedbi sa čistom polimernom matricom. Polimerni nanokompoziti imaju potencijalnu upotrebu u gotovo svim područjima industrije odnosno u svim spektrima ljudskog života. Samo neki od primjera je upotreba u pakiranju namirnica kao što su meso i mliječni proizvodi, u medicini, primjerice u epruветama za uzimanje krvnih uzoraka, u farmaciji primjerice u proizvodnji ovojnice za pilule (PEG) i drugo. Polimerni nanokompoziti imaju najmanje dvije komponente, odnosno polimernu matricu i punilo. Polimerne matrice koje se koriste u polimernim nanokompozitima su homopolimeri, kopolimeri, blok kopolimeri i mješavine polimera. Polimerne matrice mogu biti sintetske ili prirodne i sastoje se od mnogo monomernih jedinica koje se ponavljaju i formiraju duž polimernog lanca. Sintetski polimeri imaju ključnu ulogu u proizvodnji različitih polimernih kompozita. Primjeri sintetskih polimera su polietilen, polivinil klorid, polietilen – glikol itd. Svrha nanopunila je poboljšati električna, magnetska, mehanička, toplinska svojstva, svojstva otpornosti na plamen i propusnost. Nanopunila također imaju sposobnost mijenjati i funkcionalna i strukturna svojstva polimernih nanokompozita. U usporedbi s konvencionalnim punilima kao što su

karbonska vlakna, staklena vlakna, metalne čestice i anorganske mineralne čestice, nanopunila imaju prednost povećane specifične međupovršinske energije a time i više kontroliranih međupovršinskih interakcija. Odabirom odgovarajućih nanopunila, metoda obrade i količine punila mogu se dobiti modificirani funkcionalni nanokompoziti. Nanopunila ne samo da poboljšavaju željena svojstva čistih polimera, nego mogu uvoditi i nova svojstva, što ovisi o vrsti nanomaterijala. Disperzija nanomaterijala kao nanopunila u polimernoj matrici stvara fizikalno-kemijske karakteristike i mijenja površinska svojstva, što je izravno utječe na funkciju dobivenih polimernih nanokompozita. Različita nanopunila koja su do sada primjenjivana u polimernim nanokompozitima su metalni oksidi, višeslojne ugljikove nanocijevi ,grafenske kvantne točke, grafenske nanoploče, nanoglina, nano-silika itd. Metalna nanopunila i polimerna matrica rezultiraju jedinstvenim polimernim nanokompozitom koji ima vrlo obećavajuća fizikalna svojstva i različite potencijalne primjene. [1]

Metalni nanokompoziti ugrađuju se u polimernu matricu i mogu se sintetizirati ex-situ i in-situ. U ex-situ sintezi anorganska punila se najprije sintetiziraju, a zatim ugrađuju u otopinu polimera ili otopljeni polimer. U ovom načinu dolazi do „zarobljavanja“ nanopunila u polimernoj mreži, ali je teško postići homogenost. U in situ sintezi nanopunila sintetiziraju se unutar polimerne matrice koristeći metalni prekursor. Ova metoda omogućuje dobro kontroliranje nad morfologijom i veličinom čestica. Upotreba nano-punila pokazala se znatno boljim od uvođenja makro i mikropunila pri istoj količini. Takvo poboljšanje je postignuto zbog veće površine kontakta između polimerne matrice i punila, što je poznato kao „nano-efekt“. Polimerni nano-kompoziti povezuju svojstva i polimera i nanopunila i rezultiraju izvrsnom kompatibilnošću i posebnim mehaničkim, kemijskim i fizikalnim svojstvima.



Slika 2. Nastajanje nanokompozita

Ovisno o veličini nanopunila, polimerni nanokompoziti dijele se na nultodimenzionalne, jednodimenzionalne i dvodimenzionalne polimerne nanokompozite. Primjeri nultodimenzionalnih nanomaterijala su sferne nanočestice metala (Au, Ag, Fe itd.) i metalnih oksida (Fe_2O_3 , ZnO, TiO_2 itd.) te kvantne točke (CdS, CdSe, ZnS itd.). Primjeri

jednodimenzionalnih nanomaterijala uključuju ugljikova nanovlakna, ugljikove nanocijevi, i celulozna nanovlakna.

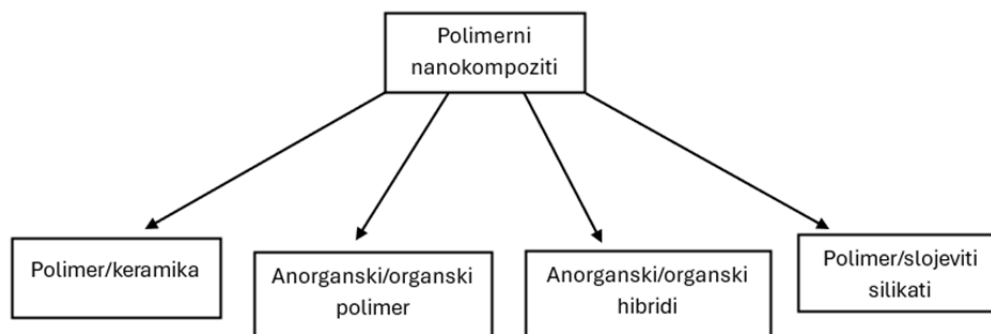
Međupovršina je najbitnije mjesto u kompozitu te utječe i na morfologiju kompozitnog sustava i na mehanička svojstva kompozitnog sustava što pak određuje na svojstva cijelog kompozitnog sustava i njegove mehanizme popuštanja.

Na morfologiju kompozitnog sustava utječu:

- Karakteristike punila:
 - Oblik i veličina čestica punila
 - Raspodjela veličina čestica
 - Specifična površina punila
 - Pakiranje čestica punila
 - Slobodna energija površine (parametri adhezije)

- Karakteristike polimerne matrice:
 - Kristalizacija matrice
 - Fleksibilnost polimernih lanaca
 - Slobodna energija površine (parametri adhezije)

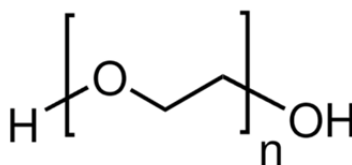
Ovdje je vrlo bitno spomenuti pojam adhezije. Adhezija koja djeluje na međupovršini utječe na morfologiju kompozitnog sustava preko međufaznog sloja. U nepolarnoj matrici proces i kvaliteta dispergiranja ovisi o jačini interakcija između čestica punila dok u polarnoj znatno više o interakcijama na međupovršini polimerna matrica/punilo. Glavni cilj je homogena raspodjela kroz polimernu matricu odnosno dovoljna razina aglomeriranosti punila. Kod nanokompozita, u odnosu mikropunila veći je udio matrice u međufaznom sloju. U takvom sustavu čak ukoliko je međufaza debljine samo nekoliko nm, gotovo čitava polimerna matrica je pod utjecajem punila, odnosno u međufazi. [2]



Slika 3. Glavna podjela polimernih nanokompozita

2.2. POLIETILEN – GLIKOL (PEG)

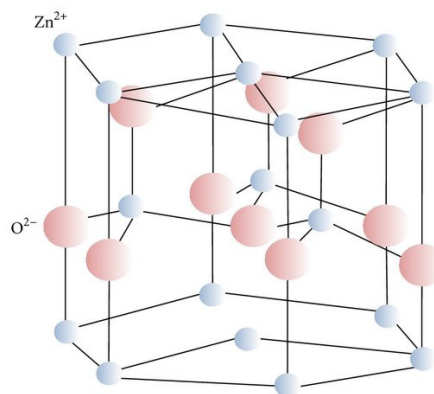
Polietilen glikol je biokompatibilan polimer koji je topljiv u vodi, niske imunogenosti (ne potiče imunosne reakcije), formiran od ponavljajućih jedinica etilen - glikola (Slika 3). Ima različite primjene u medicinskim i u drugim komercijalnim granama, s molekularnom masom u rasponu od 200 do 35 000 g/mol. Molekulske mase između 3350 i 6000 g/mol često se koriste kao pomoćne tvari u mnogim tekućim i čvrstim farmaceutskim proizvodima, a molekularne težine od 5000 g/mol nadalje koriste se naprimjer za spajanje enzimskih terapija, za poboljšanje farmakokinetike lijeka i smanjenje imunogenosti. Slično, ti se glikoli koriste za prekrivanje površina koloidnih čestica kako bi se poboljšala njihova biokompatibilnost, budući da modificirana površina pokazuje povećanu otpornost na adsorpciju proteina. Osim toga, koriste se za poboljšanje sustava za dostavu lijekova. Primjerice, polietilen glikoli su primjenjivi u modificiranju mnogih terapijskih spojeva kako bi se poboljšala njihova topljivost, vrijeme ciklusa i bioraspoloživost za medicinsku upotrebu, povećavajući veličinu konjugiranih spojeva i ometajući enzimatsku probavu, povećavajući njihovo vrijeme poluraspada u cirkulaciji za dugotrajne terapije učinke. Nanočestice modificirane polietilen glikolom mogu poboljšati stabilnost, farmakokinetiku i farmakodinamiku nanočestica i lijekova kroz biodistribuciju i vrijeme zadržavanja na mjestu djelovanja, čime se poboljšava terapijski učinak, smanjuje toksičnost lijekova i poboljšava njihova in vitro intestinalna propusnost i antibakterijski učinak.



Slika 4. Struktura polietilen – glikola[4]

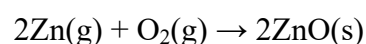
2.3. CINKOV OKSID (ZnO)

Punila su dodaci tj. tvari koje se koriste u svrhu modifikacije svojstava polimera, te se njihovom primjenom može značajno doprinijeti kvaliteti samog proizvoda. Punila modificiraju mehanička, toplinska i reološka svojstva. Namjena je smanjenje udjela polimera u gotovom proizvodu, a samim time i smanjenje cijene gotovog proizvoda. Poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost, smanjuju propusnost plinova, smanjuju gorivost i voodtopornost, a također mogu imati ulogu ojačavala matrice ili kompatibilizatora. Punila se mogu podijeliti na anorganskoga i organskoga, a ona se prema podrijetlu mogu podijeliti na vlaknasta i nevlaknasta. Vlaknasta punila poboljšavaju mehanička svojstva dok nevlaknasta punila poboljšavaju preradbeno svojstva. Neka od anorganskih nevlaknastih punila su anorganske soli i oksidi (CaCO₃, MgCO₃, CaO i ZnO) dok u vlaknasta punila spadaju staklena vlakna. Organska vlaknasta punila su najčešće polimerna vlakna (prirodna ili sintetska, PVA, poliamid, ugljikova vlakna), a nevlaknasta drveno brašno, čađa (20-56 nm) i polimerni otpad (mljeveni otpad duromera i guma) [4]. U Zemljinoj kori cinka ima otprilike stotinu puta više nego bakra. Glavne rude su mu sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO₃). Sfalerit sadrži uvijek nešto kadmij(II)sulfida pa je i dobivanje kadmija vezano za dobivanje cinka. Cink-oksidi je pri običnoj temperaturi bijeli prah i upotrebljava se kao uljana boja (cinkovo bjelilo), ali mu svojstva uvelike ovisno o metodi dobivanja. Cink-oksidi je kovalentan spoj sa strukturom vurtita.

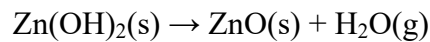
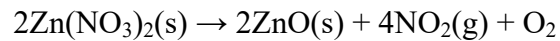


Slika 5. Struktura vurtita [5]

U vodi je netopljiv, ali se otapa i u kiselinama i u lužinama. Prema tome ima amfoteran karakter. Cink-oksidi, ZnO, lako nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka:



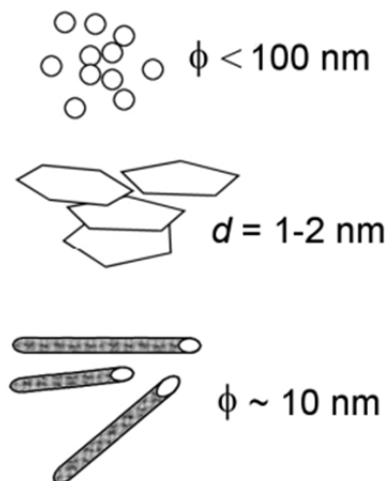
Može se dobiti i zagrijavanjem nitrata, karbonata ili hidroksida :



Cinkov oksid ima široku upotrebu, kao aditiv u brojnim materijalima i proizvodima, npr. plastika, keramika, staklo, cement, guma, lubrikanti, boje, masti, ljepila, pigmenti, hrana, baterije, usporivači gorenja, trake za prvu pomoć, itd. [7]

2.4. NANOČESTICE

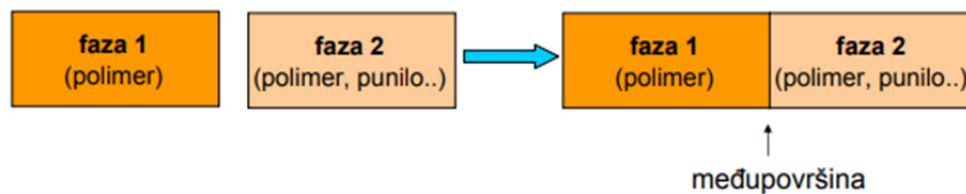
Nanopunila se prema obliku mogu podijeliti na nanopraške (CaCO, SiO, itd.), listićave minerale (gline ili sintetski minerali, grafen) te nanocjvčice (ugljikove ili od anorganskih oksida). Vrste nanopunila shematski su prikazana na slici ???. Nanoprašci su punila L/D omjera oko jedinice kojima su sve dimenzije manje od 100 nm. Nanocjevčice imaju promjer reda veličine 10 nm, a duljina im se mjeri u mikrometrima (stoga su po obliku više nanovlakna)", Listići minerala su pak debljine 1-2 nm i „beskonačne" (u pravilu mikrometarske) duljine i širine.[2]



Slika 6. Vrste nanopunila[2]

2.5. POVRŠINSKI FENOMENI

Termin površine (ili slobodne površine) odnose se na čiste tvare u kontaktu s vakuumom. U praksi većina površina je u kontaktu s zrakom, oksidansima, uljima i drugim nečistoćama što za posljedicu ima stvaranje međufaze („weak bonding layer“ - WBL). Stoga u realnom sustavu površina se odnosi na područje između kondenzirane faze (krute ili kapljevite faze) i plinovite faze, dok je međupovršina područje između dviju kondenziranih faza, odnosno dio sustava u kojem se jedna faza preklapa s drugom. Fenomeni koji se događaju na površinama, odnosno pojave na granici faza, ključan su dio kemije međupovršina, koja se bavi istraživanjima procesa heterogenih sustava. Primjeri površinskih fenomena su adsorpcija i desorpcija, koagulacija, precipitacija, kristalizacija, adhezija, itd.



Slika 7. shematski prikaz međupovršine[6]

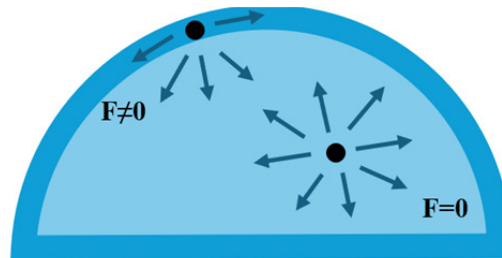
Površina polimernog materijala razlikuje se od mase (unutrašnjosti) materijala. Razlike mogu biti kemijske i/ili fizikalne.

Kemijske razlike mogu biti zbog oksidacijskih procesa na površini materijala, nečistoća na površini, zbog difuzije molekula niskomolekulnih aditiva (plastifikatora) na površinu te zbog dijelova lanaca blok kopolimera. Fizikalne razlike su u orijentaciji polimernih lanaca na površini je koja je uvijek različita od one u unutrašnjosti materijala.

2.5.1. Napetost površine

Napetost površine, γ , predstavlja direktnu mjeru međumolekulskih sila. Na Slici 8. nalazi se prikaz napetosti površine kapljevine. U unutrašnjosti faze atom ili molekula je okružena s drugim atomima/molekulama te se nalazi u dinamičkoj ravnoteži, odnosno rezultanta sila koje djeluju na molekulu u unutrašnjosti kapljevine je nula. Molekule na površini nisu sa svih strana okružene molekulama kapljevine, već na njih djeluju sile usmjerene prema unutrašnjosti kapljevine, te su stoga jače privlačne sile između susjednih

molekula na površini. Molekula na površini nije u ravnotežnom stanju i rezultanta sila koje djeluju na nju različita je od nule. Povećanje privlačnih sila na površini predstavlja napetost površine. Višak energije na površini kapljevine ili krutine u korelaciji je s veličinom slobodne energije površine i čvrstoćom prisutnih veza (disperzijske, vodikove, metalne i slične).



Slika 8. Prikaz napetosti površine

2.6. PARAMETRI ADHEZIJE

Međupovršina je ključno mjesto u sustavima gdje se uspostavljaju disperzne i polarne interakcije odnosno proces adhezije. Parametri adhezije omogućavaju procjenu interakcija, odnosno adhezije između dviju faza u kontaktu. Parametri adhezije binarnih sustava su termodinamički rad adhezije (W_{12}), slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) i koeficijent razlijevanja (S_{12}).

Na osnovi adsorpcijske teorije adhezije adhezijski parametri na međupovršini između čestica punila (f) i matrice (m) su:

$$\text{- rad adhezije: } W_{f/m} = \gamma_f + \gamma_m - \gamma_f/\gamma_m \quad (1)$$

$$\text{- međupovršinska energija: } \gamma_{f/m} = \gamma_f + \gamma_m - \frac{4\gamma_f^d \cdot \gamma_m^d}{\gamma_f^d + \gamma_m^d} - \frac{4\gamma_f^p \cdot \gamma_m^p}{\gamma_f^p + \gamma_m^p} \quad (2)$$

$$\text{- koeficijent razlijevanja: } S_{f/m} = \gamma_f - \gamma_m - \gamma_f/\gamma_m \quad (3)$$

2.6.1. Rad adhezije

Kako bi se stvorila nova površina uvijek je potreban rad. Rad kohezije može se definirati kao rad potreban za razdvajanje dvaju površina istog materijala dok se rad adhezije može definirati kao rad potreban za razdvajanje područja dviju potpuno različitih faza.[9]

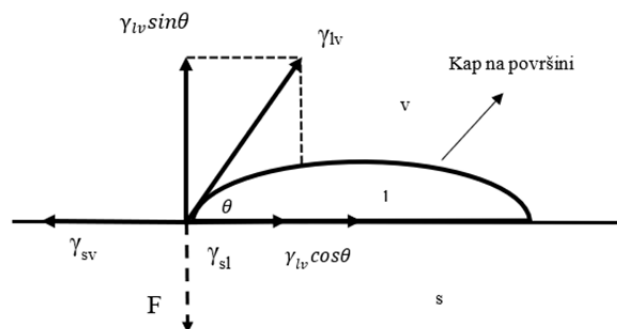
Rad adhezije prema Dupréu determiniran je jediničnom energijom (energija po jedinici površine) potrebnom za razdvajanje faza kruto-tekuće:

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

gdje je: W_a termodinamički rad adhezije, γ_{sv} slobodna energija površine krutine u kontaktu sa zrakom, γ_{lv} slobodna energija površine kapljevine u kontaktu sa zrakom te γ_{sl} slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina. Navedeni izraz direktna je poveznica termodinamičkog rada adhezije i slobodnih energija površina pojedinih faza. Rad adhezije ne može se direktno izračunati primjenom Dupréove jednadžbe zbog toga što energije graničnih površina kruto-zrak (γ_{sv}) i kruto-tekuće (γ_{sl}) nisu mjerljivi parametri. Stoga se rad adhezije izračunava indirektno mjerenjem kuta kvašenja testnih kapljevina poznatih energija površina na površini ispitivane krutine. Kontaktni kut smatra se indirektnom mjerom rada.

2.6.2. Slobodna energija međupovršine

Kapljevina smještena na supstrat, ovisno o afinitetu prema krutini, pokazati će težnju da ostane kao kap s ograničenim područjem kontakta ili će se razliti i pokriti krutu površinu. Svakoju međupovršini krutina-kapljevina, krutina-zrak ili kapljevina-zrak može se pripisati slobodna energija međupovršine ili napetost površine (γ_{sl} , γ_{sv} odnosno γ_{lv}). Ako iz točke gdje se sastaju sve tri faze povučemo tangentu sa rubom kapi tada će tangenta s površinom krutine zatvarati kut koji nazivamo kontaktni kut. Pri tome će u stanju ravnoteže suma energija na graničnim površinama krutina-kapljevina (γ_{sl}), kapljevina-zrak (γ_{lv}), i krutina-zrak (γ_{sv}) biti jednaka 0. Kontaktni kut se može opisati kao mjera vlaženja krutine kapljevnom. Normalna komponenta $\gamma_{lv}\sin\theta$ uravnotežena je s jednakom i suprotnom adhezivnom silom F uzrokovanom površinskom energijom krutine kao što je prikazano na Slici 9.



Slika 9. Kontaktni kut i sile na površinama faza plin(v),kapljevina(l), krutina(s)

Međusobni kontakt kapljevine i krutine, odnosno afinitet između dviju faza objašnjava se pojmom vlaženja. Ako je kut kvašenja θ manji od 90° smatra se da tekućina dobro kvasi krutinu odnosno ima vrlo dobar afinitet, a ako je kut kvašenja veći od 90° tekućina kvasi loše ili ne kvasi krutinu (posjeduje slabi afinitet). Kapljevine izrazito niskih slobodnih energija površina (pr. alkani) će jako dobro ili potpuno kvasiti površinu supstrata pa će i kut kvašenja biti vrlo malen ili nula. Ovisnost površinskih napetosti komponenata i ravnotežnog kontaktnog kuta definira se Youngovom jednadžbom:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

Kombinacijom Youngove jednadžbe i Dupréove jednadžbe dobivena je poveznica termodinamičkog rada adhezije s kontaktnim kutom odnosno Young-Dupré jednadžba:

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (6)$$

Pomoću navedenog izraza može se izračunati rad adhezije jer su površinska napetost tekućine i kut kvašenja mjerljivi parametri. Nakon uspostavljanja kontakta između dvije faze molekulskoj razini potrebno je ispuniti uvjet za ostvarivanje adhezijske veze. Termodinamički pristup adheziji definiran teorijom kontaktnog kuta ima prednost pred ostalim teorijama adhezije, jer nije nužno poznavanje mehanizma na razini molekula, već se promatra ravnotežni proces na međupovršini kruto-tekuće na prethodno opisani način; kapljica se razlijeva po krutoj površini dok se ne uspostavi ravnotežno stanje.

Prema Youngovoj jednadžbi, uz uvjet da je kontaktni kut $\theta = 0$ i uz pretpostavku da je ravnotežni tlak zanemaren, vrijedi kriterij spontanog kvašenja:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (7)$$

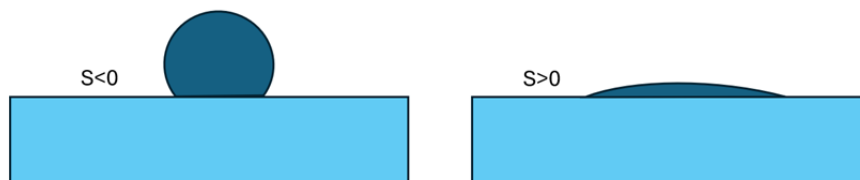
Kada je $\theta = 0$ tekućina potpuno kvasi i spontano se razlijeva preko površine krutine brzinom koja ovisi o viskoznosti tekućine i hrapavosti površine. Kriterij spontanog kvašenja održiv je za kapljevine niskih slobodnih energija površina $\gamma_l < \gamma_s$. Takve kapljevine, kapljevine koje u potpunosti kvase supstrat su izrazito nepolarni sustavi (pr. alkani). Za kapljevine visokih slobodnih energija površina, $\gamma_l > \gamma_s$ izraz više nije održiv pa kažemo da u tom slučaju vrijedi režim ne-kvašenja. Kontaktni kut kod takvih polarnih sustava jest znatno izraženiji odnosno $\theta > 0^\circ$:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} > \gamma_{sv} \quad (8)$$

Dakle, parafin će u potpunosti kvasiti supstrat odnosno njegov kontaktni kut bit će 0, a živa primjerice će pokazati izrazito veliki kontaktni kut odnosno izrazito mali afinitet prema dotičnom supstratu (izrazito hidrofobna kapljevina). Važno je napomenuti da je za postizanje dobre adhezije spontano kvašenje nužan kriterij, ali ne i dostatan. Naime, postoje slučajevi gdje su uvjeti za spontano kvašenje zadovoljeni, ali je čvrstoća veze izrazito slaba. Teorija kontaktnih kutova izvedena je na temelju pretpostavke da je površina krutine idealna, kemijski homogena, tvrda i ravna.[2] Također je pretpostavka da se na međupovršini između čvrste i kapljevite faze ne događaju kemijske reakcije ili fenomeni adsorpcije koji bi uzrokovali različite promjene u strukturi površine krutine. Pod ovim uvjetima teorija pretpostavlja postojanje jednog ravnotežnog kontaktnog kuta određene kapljevine na krutini. Odstupanje većine krutih tvari na kojima se mjeri kontaktni kut od idealne krutine uzrokuje pojavu histereze kontaktnog kuta. Histereza dodirnog kuta pojavljuje se gotov u svim realnim sustavima. Njena pojava pripisuje nehomogenosti površine, hrapavosti, bubrenju te promjeni i deformaciji površine ili nečistoćama u kapljevini koje mogu reagirati s površinom. Ako je površina hrapava kontaktni kut je veći nego kod glatke površine istog materijala.

2.6.3. Koeficijent razlijevanja

Vlaženje krutine kapljevinom posljedica je djelovanja međumolekulskih sila te ono određuje afinitet između dviju faza u kontaktu. Koeficijent razlijevanja, S predstavlja mjeru vlaženja krutine kapljevinom. Koeficijent razlijevanja jednak je razlici slobodne energije između prazne krutine, koja je u kontaktu s parama, i krutine prekrivene s tankim slojem kapljevine. Kapljevina će se spontano razlijevati i potpuno vlažiti krutu površinu kada je $S \geq 0$



Slika 10. Koeficijent razlijevanja

2.7. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA – MODELI

Realne površine su heterogene odnosno na sebi sadrže različite nečistoće. Na jednoj realnoj jedinici površine mogu biti prisutne i hidrofobne i hidrofilne skupine, razni ioni te ostale adsorbirane površinski aktivne tvari. Shodno tome u određivanju ukupne energije površine nužno se koriste određene aproksimacije. U prvoj aproksimaciji razmatra se da je ukupna slobodna energija površine određene faze (i, j) sastavljena od disperzijske i polarne komponente: p i d $\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$. Navedene komponente odražavaju kemijski karakter površine: polarna komponenta ukazuje na prisutnost vodikovih veza te ostalih polarnih interakcija dok disperzijska komponenta upućuje na postojanje van der Waalsovih interakcija. Kada čvrsta i kapljevita površina dolaze u kontakt, disperzijske i polarne komponente njihovih energija površina (γ_{sv}^d i γ_{lv}^d odnosno γ_{sv}^p i γ_{lv}^p) međusobno djeluju na način da smanjuju ukupnu slobodnu energiju međupovršine krutina-kapljevina, γ_{sl} . U kvantitativnom predviđanju takvih interakcija koriste se razni modeli.

Dva najčešće korištena modela su modeli geometrijske i harmonijske sredine:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \right) \quad (9)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left(\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} \right) \quad (10)$$

Jednadžbe mogu se kombinirati kako bi se dobio kontaktni kut kao funkcija polarne i disperzivne interakcije između praha i veziva, npr. pomoću geometrijske sredine:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = -1 + \frac{2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \right)}{\gamma_{lv}} \quad (11)$$

Good-Girifalcov model pretpostavlja da je slobodna energija međupovršine, γ_{sl} , između dvije faze, geometrijska sredina slobodne energije površine svake faze pojedinačno umanjena za parametar interakcije ϕ :

$$\phi_{ij} = \frac{\Delta G_{ij}^a}{\sqrt{\Delta G_i^c \Delta G_j^c}} \quad (12)$$

Povezivanjem ove pretpostavke s Youngovom jednadžbom definira se slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina, γ_{sl} i slobodnu energiju površine-krutine, γ_s odnosno γ_l :

$$\gamma_{sl} = \gamma_l \left(\frac{(1 + \cos \theta)^2}{4\Phi_{sl}^2} \right) - \gamma_l \cos \theta \quad (13)$$

Teorijske pretpostavke i eksperimentalni rezultati potvrdili su da u sustavima u kojima se na međupovršini uspostavljaju samo disperzijske interakcije vrijedi da je $\phi = 1$. Teorijski definiran parametar ϕ u ostalim sustavima značajno odstupa od eksperimentalnih vrijednosti.

2.7.1. Owens Wendt model

Owens-Wendtov model je empirijski model koji se zasniva na pretpostavci da je suma doprinosa disperzijske γ_i^d i polarne komponente γ_i^p slobodnih energija danih površina (i), odnosno (j), jednaka slobodnoj površinskoj energiji faze:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (14)$$

Prema Owens-Wendtovom modelu slobodna energija međupovršine uključuje i pretpostavku gdje je slobodna energija međupovršine jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površina dviju faza (i, j) u kontaktu:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \left(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p} \right) \quad (15)$$

Primijenimo li izraz za interakciju čvrsto-kapljevito dobivamo:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad (16)$$

Uvrštavanjem navedenih uvjeta u Youngovu jednadžbu slijedi:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (17)$$

Sustav dviju jednadžbi definira se mjerenjem kontaktnog kuta dviju tekućina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije i njihovim uvrštavanjem u jednadžbe dobiva se rješenje koje određuje vrijednosti disperzijske i polarne komponente za ispitivanu krutinu. Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne površinske energije sustava visokih energija.

2.7.2. Wu model

Wu-ov model se koristi za određivanje slobodne površinske energije sustava niskih energija, a predlaže nešto drugačiju aproksimaciju. Uz aditivnost komponenata uključuje i pretpostavku da je slobodna energija međupovršine jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza u kontaktu, što ga razlikuje od prethodnih modela koji se temelje na geometrijskoj sredini:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (18)$$

Kiselo-bazna teorija predložena od Fowkesa, daje definiciju slobodne površinske energije prema jednadžbi:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{ab} \quad (19)$$

Prema Lewisu tvari u kontaktu mogu imati sposobnost da budu elektron par donori ili/i elektron par akceptori. Na tim pretpostavkama se razvila kiselo – bazna teorija. Dakle, prema Lewisovim pretpostavkama definirane su komponente slobodne površinske energije tvari:

γ^{LW} - Lifshitz – van der Waalsov parametar slobodne površinske energije

γ^+ - kiselinski parametar slobodne površinske energije

γ^- - bazni parametar slobodne površinske energije

Doprinosi Lifshitzovog parametra međupovršine i kiselo – baznog karaktera tvari interakcijama na međupovršini definirani su korištenjem gore navedenih parametara.

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{ab} \quad (20)$$

$$\gamma_{ij}^{LW} = \gamma_i^{LW} + \gamma_j^{LW} - 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} \right) = \left(\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}} \right)^2 \quad (21)$$

$$\gamma_{ij}^{ab} = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_j^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_j^-} \right) \quad (22)$$

Kombiniranjem jednadžbi kiselo-bazne teorije s Youngovom jednadžbom definiran je model kiselo-bazne teorije:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \right) \quad (23)$$

Na temelju proizvoljne relacije za vodu koja je odabrana kao referentna testna tekućina određeni su kiselo – bazni parametri testnih tekućina. Kiselo–bazni parametri definirani su na temelju vrijednosti $\gamma_v = 72,8 \text{ mJ m}^{-2}$ i $\gamma_v^{LW} = 21,8 \text{ mJ m}^{-2}$ za vodu:

$$\gamma_v^+ = \gamma_v^- = 25,5 \text{ mJm}^{-2} \quad (24)$$

U ovom radu korišteni su Owens-Wendt-ov model te Wu-ov model za procjenu pripadajućih slobodnih površinskih energija.

2.8. TOPLINSKA SVOJSTVA

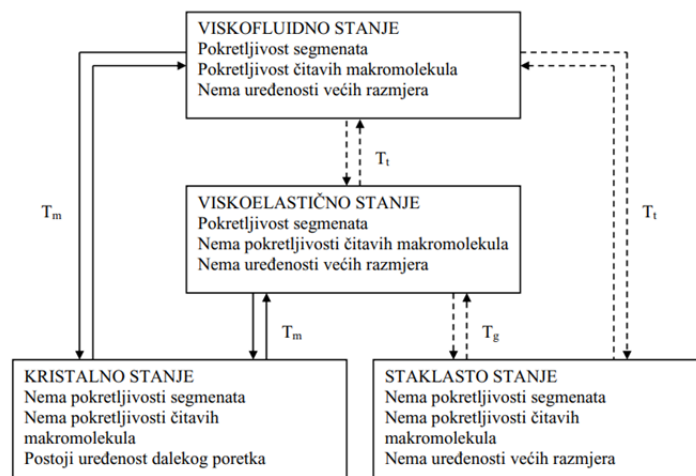
Materijal može postojati u tri fazna stanja: plinovito, kapljevito i čvrsto. Fazna stanja tvari međusobno se razlikuju s obzirom na pokretljivost molekula i obzirom na njihovu međusobnu udaljenost. U plinovitom stanju molekule ostvaruju translacijsko, rotacijsko i vibracijsko gibanje. Udaljenost između molekula je velika za razliku od čvrstog stanja gdje je udaljenost između molekula mala. Čvrste tvari imaju stalan oblik upravo zbog male pokretljivosti molekula i atoma. Kapljevito stanje je stanje između plinova i čvrstih tvari. Pokretljivost molekula slična je pokretljivosti plinova pa kapljevina stalno mijenja svoj oblik i pod utjecajem bilo kakvih naprezanja. Fazna stanja međusobno se razlikuju s obzirom na termodinamička (C_p , H , S) i strukturna svojstva (uređenost molekula sustavu). Fazni prijelazi su prelazak iz jedne u drugu fazu, odnosno svaki prelazak gdje se mijenja uređenost molekula i termodinamička svojstva tvari. Promjena međusobnog poretka izaziva promjenu entropije sustava S ako se mijenja stupanj uređenosti, odnosno izaziva promjenu volumena V ako se mijenja udaljenost, odnosno stupanj interakcije molekula u sustavu. Tada će prva derivacija Gibbsove energije, G po temperaturi (tj. entropija) ili po tlaku (tj. volumen) pokazati skokovitu promjenu, pa će se skokovito mijenjati i entalpija, H . Razlikuju se fazni prijelazi prvoga reda i fazni prijelazi drugoga reda. Fazni prijelazi prvoga reda popraćeni su kontinuiranom promjenom Gibbsove energije i diskontinuitetom prve derivacije Gibbsove energije tj. entalpije, entropije i volumena kao i diskontinuitetom druge derivacije Gibbsove energije: toplinskog kapaciteta (cp/JK^{-1}), volumnog koeficijenta ekspanzije (α/K^{-1}) i izotermne stlačivosti (κ/Pa^{-1}). Fazni prijelazi prvoga reda su: prijelaz čvrsto u kapljevito, tj. talište, prijelaz kapljevito u plinovito, odnosno vrelište, sublimacija te konverzija iz jedne kristalne modifikacije u drugu. U faznom prijelazu prvog reda toplina se apsorbira ili oslobađa, ($\Delta Q \neq 0$). Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva. Količina topline potrebna za održavanje tvari u plinovitom stanju tako je velika da će prije doći do kidanja kemijskih veza

nego do prijelaza u plinovito stanje. Ukoliko su molekule vezane kemijskim ili jakim fizičkim vezama kapljevito stanje je moguće postići tek kidanjem tih istih veza. Dakle moguća su dva fazna stanja polimera: čvrsto i kapljevito. Također polimeri u čvrstom stanju mogu biti kristalni i amorfni, a isto tako i u kapljevitom stanju. Stoga se polimer mogu opisati s nekoliko fizičkih stanja. Ta fizička stanja polimera rezultat su gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja toplinske energije. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera: staklasto (kristalno), viskoelastično (gumasto) viskofluidno (kapljevito).

Staklasto, kristalno i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom. Prijelazi iz jednog u drugo fazno stanje zbivaju se pri odgovarajućoj temperaturi koja ovisi o konfiguraciji, konformaciji i međudjelovanju molekula. Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, preko viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Snižanjem temperature polimer prolazi kroz sva tri stanja samo u suprotnom smjeru. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje označavaju se su temperaturama prijelaza i to su:

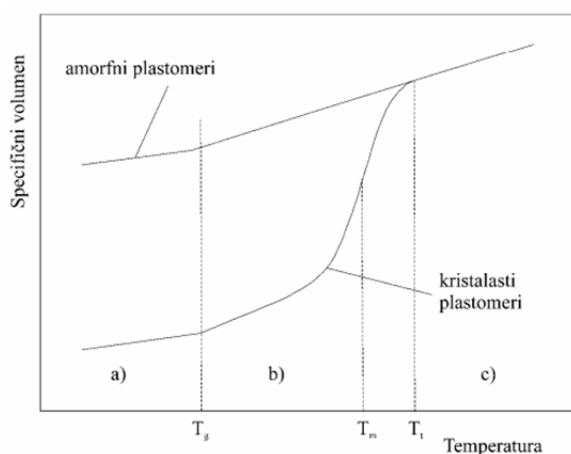
- staklište ili temperatura staklastog prijelaza, T_g
- prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje - talište, T_m
- temperatura taljenja kristalne faze - tecište, T_t
- prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje

Tecište nije fazni prijelaz jer to nije termodinamički parametar nego kinetički.[9]



Slika 11. Značajke fizičkih stanja polimera [9]

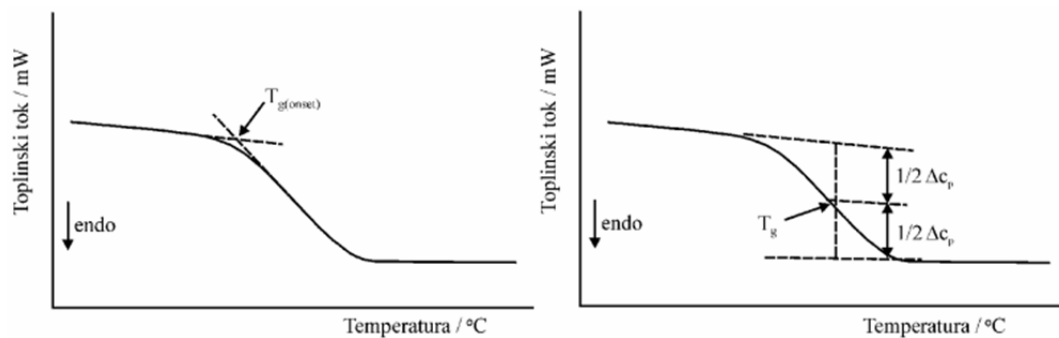
Fizička stanja i prijelazne temperature obično se prikazuju krivuljom ovisnosti specifičnog volumena o temperaturi (Slika 12.) . Moguća su dva tipa prijelaza iz čvrstog u kapljevito stanje, a to su talište, prijelaz kristala iz uređenosti dalekog u uređenost bliskog poretka i staklište, prijelaz u kojem čvrsta tvar poprima značajke kapljevine bez promjene faze (termodinamičkih svojstava), tj. uz zadržavanje sredečnosti bliskog poretka. Uočava se da polimeri zagrijavanjem prelaze iz staklastog, odnosno kristalastog stanja, u viskoelastično pri temperaturi T_g , te u viskoelastično stanje pri temperaturi T_i . Kristalasti polimeri, osim T_g amorfni područja, imaju i talište T_m . Zbog uređenosti molekula specifični volumen kristalastih polimera puno je manji u odnosu na amorfne.



Slika 12. Ovisnost specifičnog volumena o temperaturi za a) staklasto stanje, b) viskoelastično stanje i c) viskoelastično stanje[9]

Prijelazi između deformacijskih stanja ne zbivaju se skokovito (ne zbivaju se pri nekoj određenoj temperaturi), nego obično u prijelaznim temperaturnim područjima širine 20-30 °C. Kod slabo pokretljivih makromolekula širina prijelaznog područja može biti i stotinjak stupnjeva. Širina prijelaznog područja rezultat je postupnog uključivanja svih potencijalnih kinetičkih jedinica u ostvarenje deformacije, tj. promjene konformacije. Dogovorno se ipak svaki prijelaz karakterizira jednom temperaturom: prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje staklištem, a prijelaz iz viskoelastičnog u viskoelastično stanje tecištem. Prijelazne temperature fundamentalne su značajke polimera. One su odraz strukture te povezuju strukturu sa svojstvima polimera.

Staklište, T_g , prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, očituje se kao diskontinuitet druge derivacije Gibbsove energije. Upravo taj diskontinuitet pruža mogućnost mjerenja T_g kao korisnog parametra za teorijsku i praktičnu analizu svojstava i sastava polimernog materijala. Staklište, određeno metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije definira se kao sjecište produžetaka pravaca s obje strane prijelaznog područja ili češće kao temperatura pri polovini visine skokovite promjene druge derivacije Gibbsove energije u prijelaznom području.

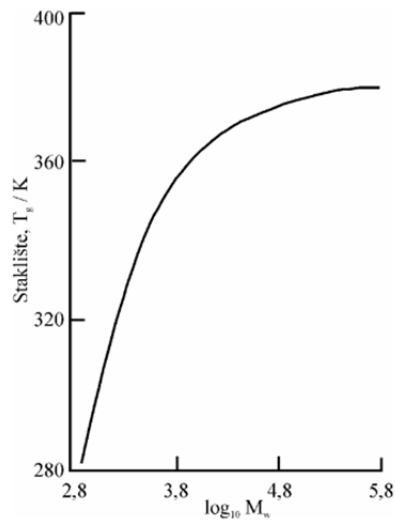


Slika 13. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom [9]

Talište, T_m je termodinamički fazni prijelaz I. reda. Kod polimera talište, slično staklištu, nije oštra temperatura prijelaza nego postoji prijelazno područje jer kristalni polimeri sadrže u određenoj mjeri amorfna područja različitih relaksacijskih vremena.

Tecište, T_i je temperatura pri kojoj polimer doživljava ireverzibilnu deformaciju. Prijelaz u tecištu nije oštar. Tecište nije fazni prijelaz jer je to kinetički, a ne termodinamički parametar; stanje sustava s dviju strana temperaturnog prijelaznog područja nije u termodinamičkoj ravnoteži.

Prijelazne temperature temeljne su značajke polimera. One su odraz strukture te povezuju strukturu sa svojstvima polimera. Staklasti prijelaz javlja se u amorfim područjima plastomera i u elastomerima. Ispod T_g materijal je tvrd i krt dok je pri temperaturama iznad T_g fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfim područjima. Elastomer je pri temperaturama iznad T_g gumast (viskoelastičan) jer gotovo svi segmenti makromolekule mogu rotirati. Većina polimernih svojstava ovisi o molekularnoj masi pa tako i staklište. Što je molekularna masa manja makromolekulni lanac je kraći pa je lakša rotacija segmenata a time i niži T_g .



Slika 14. Ovisnost staklišta o molekulknoj masi monodisperznog polistirena[9]

Ovisnost staklišta o molekulknoj masi iskazuje s empirijskom jednadžbom:

$$T_g = T_{g\infty} - C/\overline{DP} \quad (25)$$

gdje su C konstanta i $T_{g\infty}$ staklišta polimera vrlo visoke molekulkne mase koje se njezinim povećanjem ne mijenja, te su konstantne za određeni polimer. Ako je $DP > 500$, za većinu je polimera $T_{g\infty} = T_g$. Tako polistiren za $\overline{M}_n = 10\,000$ ima staklišta $88\text{ }^\circ\text{C}$, dok mu je staklišta $100\text{ }^\circ\text{C}$ za $\overline{M}_n > 50\,000$. Nadalje, smanjenjem molekulkne mase povećava se broj krajeva lanca i slobodni obujam, lakša je rotacija segmenata pa i ta činjenica doprinosi nižem T_g .

Što je veća molekulkna masa to je i viši T_g . Za dovoljno velike molekulkne mase javlja se viskoelastičnost i plato koji razdvaja T_g i T_t .

Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, a entalpija ΔH_m i entropija ΔS_m se mijenjaju. Promjena Gibbsove energije, ΔG_m u ravnotežnim uvjetima jednaka je nuli, pa je :

$$\Delta H_m = T_m \cdot \Delta S_m \quad (26)$$

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (27)$$

Za staklišta i talište plastomera, budući da se obje veličine povisuju porastom krutosti molekula, vrijede iste zakonitosti. Temeljem tih zakonitosti moguće je predvidjeti talište i mnoga svojstva pa tako i sintetizirati polimere unaprijed odabranih svojstava (inženjering makromolekula). Spomenute zakonitosti su u starijoj literaturi definirane Boyer -Beamanovim

pravilom koje kaže da struktura jednako utječe na staklište i talište polimera te da omjer T_g/T_m iznosi za sve polimere 0,5-0,75. Pri tome je:

$$\frac{T_g}{T_m} \approx 0,50 \quad (28)$$

za simetrične polimere i polimere koji imaju kratke ponavljanje jedinice (jedan do dva C-atoma) i supstituente koji se sastoje od samo jednog atoma (polimetilen, polietilen, poli(oksimetilen), poli(tetrafluoretilen). Ovi su polimeri izrazito kristalni.

Nadalje je:

$$\frac{T_g}{T_m} \approx 0,75 \quad (29)$$

za nesimetrične polimere i za polimere složenije strukture u odnosu na prethodnu skupinu. Ti polimeri također mogu biti jako kristalni ako imaju duge sekvencije metilenskih skupina ili ako su stereoregularni.

Svojstva polimernih materijala nisu konstantna nego se mijenjaju promjenom temperature, tlaka i faznog stanja. Poznavanjem toplinskih svojstava moguće je računski obuhvatiti i optimirati proces prerade u cilju poboljšanja kvalitete proizvoda i uštede toplinske energije, kao i iskazati toplinsko ponašanje polimernih materijala u uporabi. Najvažnija toplinska svojstva polimernih materijala su kalorimetrijska svojstva: toplinska provodnost (*eng. thermal conductivity*) i specifični toplinski kapacitet (*eng. specific heat*), svojstva promjene obujma: gustoća ili specifični obujam (*eng. density or specific volume*), toplinska rastezljivost (*eng. linear coefficient of thermal expansion*), toplinska širljivost (*eng. coefficient of cubic expansion*) i stlačivost (*eng. compressibility*), te vremenska ovisnost rasprostiranja i prodiranja topline: toplinska difuzivnost (*eng. thermal diffusivity*) i toplinska prodornost (*eng. thermal penetration*).

2.9. METODE KARAKTERIZACIJE

2.9.1. Kontaktni kut - Goniometar

Dvije su metode koje se koriste za proučavanje površinskih svojstava tekućina i interakcija između tekućina i čvrstih površina: metoda viseće kapi i metoda položene kapi, koje se razlikuju u načinu primjene i mjerenja.

Kod metode viseće kapi metoda uključuje stvaranje kapi tekućine koja visi s kraja kapilare ili igle, održavana na mjestu zahvaljujući površinskoj napetosti tekućine. Koristi se najčešće za mjerenje površinske ili međupovršinske napetosti između tekućine i okolnog medija (npr. zraka ili neke druge tekućine). Oblik kapljice rezultat su dviju sila. Sila gravitacije izdužuje kapljicu, a napetost površine nastoji držati kapljicu u sfernom obliku kako bi se minimizirala površina. Vrlo je precizna za mjerenje površinske napetosti i koristi se u slučajevima gdje je oblik kapi važan za analizu. Nedostatak mogu biti komplikacije kod kapljevina s visokom viskoznošću ili hlapljivih kapljevina.

Kod metode položene kapi kap tekućine se polaže na ravnu, čvrstu površinu. Analizira se oblik kapi i kontaktni kut između tekućine i površine. Najčešće se koristi za određivanje kontaktnih kutova kako bi se procijenila vlažnost, hidrofilnost ili hidrofobnost površine. Koristi se za proučavanje kako različite tekućine stupaju u interakcije s različitim površinama. Također je jednostavnija za provođenje u usporedbi s metodom viseće kapi. Nedostatak je hrapavost ili nepravilnost realnih površina, te zbog toga može biti teško točno izmjeriti kontaktni kut odnosno dobiti dobru ponovljivost rezultata.

U ovome radu, kontaktni kut mjeren je metodom položene kapi na uređaju za mjerenje kontaktnog kuta, goniometru.

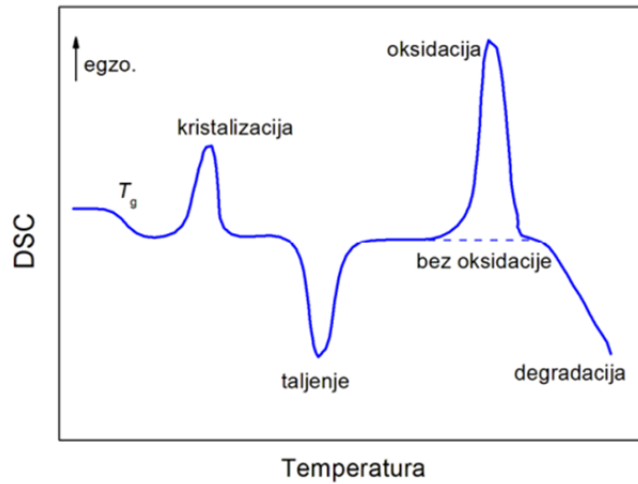
Za ispitivanja se koriste testne tekućine poznatih vrijednosti površinske napetosti (slobodne površinske energije) i to najmanje jedna polarna (voda) i jedna nepolarna (dijodometan) testna tekućina. Mjerenja se provede na sljedeći način: uzorak se postavlja na postolje uređaja, kap volumena 1 μL , testne tekućine, ispusti se na površinu uzorka. Kamera koja je postavljena u ravnini s kapljicom snima uzorak nakon otprilike 10 sekundi (vrijeme potrebno da kap zauzme stabilan položaj) i softver automatski izračunava kut na temelju slike.

2.9.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

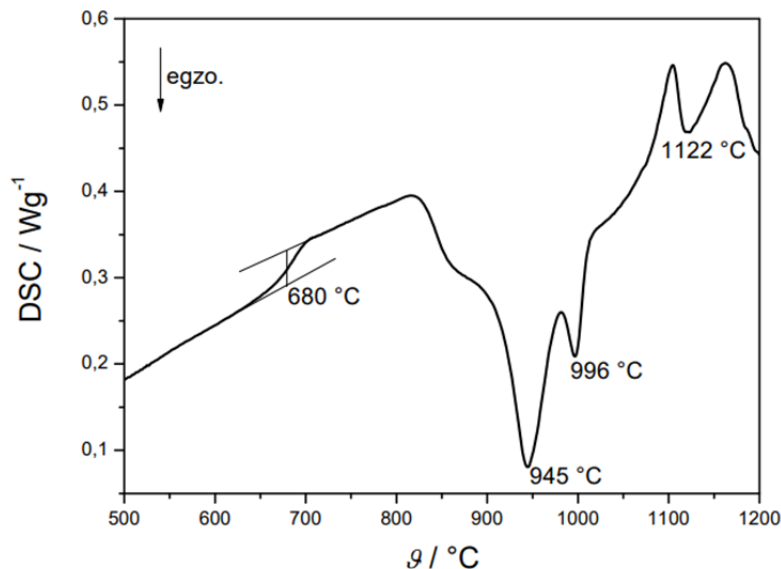
Diferencijalna pretražna kalorimetrija izravno mjeri toplinu, dH/dt , potrebnu da se ispitivani referentni uzorak održavaju, na istoj temperaturi usprkos promjenama koje se događaju u ispitivanom uzorku. To znači da se oba uzorka uvijek griju jednakim brzinama, što nije slučaj kod DSC metode kao referentni uzorak može rabiti i samo prazni lončić, pošto količina i vrsta materijala koju treba zagrijati ne utječe na temperaturu uzorka odnosno referentnog uzorka.

Postoje dvije izvedbe DSC instrumenata: na principu toplinskog toka (HF-DSC, engl. heat flux DSC) i na principu kompenzacije snage (PC-DSC, engl. power compensation DSC). Kod prvih se određuje toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperaturne razlike među njima, dok se kod drugih izravno mjeri razlika snaga mikrogrijača koji održavaju uzorke na istoj temperaturi. Mase su uzoraka obično oko 10 mg. Na slici 16. dan je primjer DSC krivulje, s tri egzotermna maksimuma i staklastim prijelazom, koji se očituje kao skok u baznoj liniji, uslijed promjene toplinskog kapaciteta materijala tokom staklastog prijelaza. Kao temperatura staklastog prijelaza obično se uzima točka infleksije krivulje, ali može se uzeti i sredina između ekstrapoliranih baznih linija prije i poslije prijelaza (engl. midpoint). Tijekom staklastog prijelaza nema promjene entalpije, riječ je o faznom prijelazu drugog reda, dok je npr. taljenje, kod kojeg dolazi do promjene entalpije, fazni prijelaz prvog reda.

Na grafičkom prikazu DSC krivulja nužno je označiti koji smjer ordinate odgovara egzotermnim odnosno endotermnim promjenama. DSC bilježi pozitivan otklon signala jer se uzorku dovodi toplina da bi mu se temperatura održala na jednakoj vrijednosti kao kod referentnog uzorka. ICTAC je propisala da se na grafičkom prikazu egzotermne reakcije prikazuju pozitivnim.[9]



Slika 15. DSC krivulja polimera s karakterističnim promjenama, T_g staklište, tj. temperatura staklastog prijelaza[9]



Slika 16. Primjer DSC krivulje uzorka sa staklastim prijelazom pri 680 °C i tri egzotermna maksimuma[9]

Kao referentni uzorak najbolje je rabiti tvar koja ima jednaka fizikalna svojstva kao uzorak a koja ne prolazi ni kroz kakve transformacije tijekom zagrijavanja Često se rabi korund, Al_2O_3 , pošto ne prolazi ni kroz kakve promjene u širokom temperaturnom rasponu (do 2000 °C), ali rabi se još i SiC, ili čak prazni lončić.

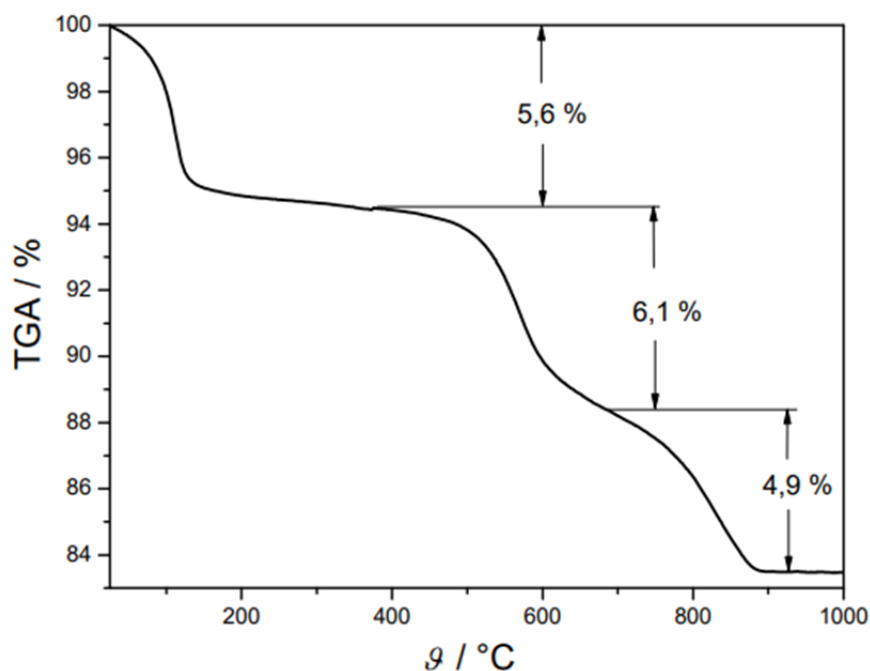
Kad se peć počne zagrijavati, temperature obaju uzoraka zaostaju za temperaturom peći, a zaostajanje ovisi o njihovim toplinskim kapacitetima. Stoga se na početku mjerenja razlika

temperatura između uzoraka također mijenja dok se ne postigne stacionarno stanje koje je funkcija razlike njihovih toplinskih kapaciteta. Taj signal (razlika toplinskih kapaciteta) bazna je linija mjerenja.

Primjene DSC pogodne su za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena, te za proučavanje kinetike kemijskih reakcija.

2.9.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) prati promjenu mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, a uređaj kojim se ta promjena prati naziva se termovagom. Naziva se još i termogravimetrijom (taj naziv je neko vrijeme bio i preporučen), ali se uporaba pokrate TG ne preporuča radi moguće zabune s oznakom staklišta, T. Derivacijska termogravimetrija (DTG) daje prvu derivaciju termogravimetrijske krivulje s vremenom. U početku je bila metoda za sebe, ali otkada računalna podrška omogućuje jednostavnu numeričku derivaciju svih mjernih podataka, sastavni je dio TGA. Termogravimetrijskom analizom mogu se dobiti informacije o svim promjenama koje rezultiraju promjenom mase: toplinskoj razgradnji (temperaturi početka toplinske razgradnje i gubitku mase tijekom razgradnje) u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi, o oksidaciji metala (porast mase uzorka), udjelu vlage u uzorku i sl. Iz nesagorjelog ostatka može se odrediti udio anorganskog punila u kompozitnim materijalima.[10]



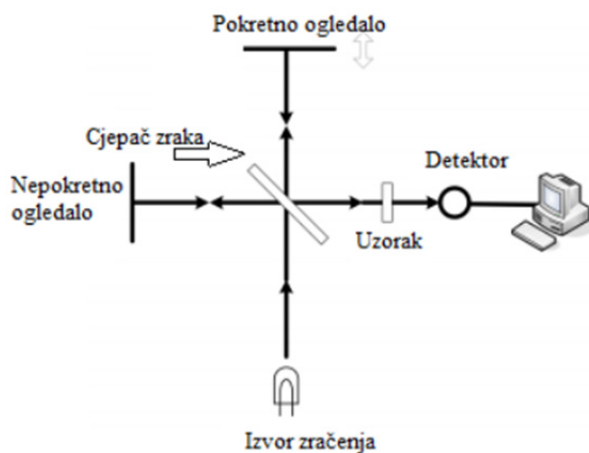
Slika 17. Primjer TGA krivulje s tri stupnja gubitka mase[10]

Osim gubitka mase, iz TGA ili još jednostavnije iz DTG krivulja mogu se odrediti karakteristične temperature. Temperatura početka reakcije, T , obično se definira kao ona kod koje ukupna promjena mase dosegne granicu detekcije vage (tj. postane vidljiva). Konačna temperatura, T , jest ona kod koje je ukupna promjena mase postigla maksimum. Raspon između navedenih temperatura ponekad se naziva reakcijski interval.

Termogravimetrijska analiza rabi se istraživanje svih vrsta reakcija kod kojih dolazi do promjene mase, tj. reakcija čvrsto-plinovito, gdje je jedan od produkata ili reaktanata plinovit. Najčešći primjeri su ispitivanje raspona toplinske postojanosti organskih tvari (lijekovi, polimeri), uvjeta degradacije polimera i oksidacije metala. Iz krivulja degradacija polimera može se procijeniti životni vijek polimera pri radnim temperaturama, ali to pretpostavlja da se degradacije pri povišenim temperaturama odvijaju jednakim mehanizmom kao pri sobnoj. To vjerojatno ne odgovara stvarnosti, pošto kod TGA ispitivanja polimer degradira pri temperaturama bliskim talištu, gdje su produkti i reaktanti znatno pokretljiviji, dok je pri nižim temperaturama difuzija plinovitih reaktanata i produkata vjerojatno usko grlo procesa.

2.9.4. FTIR („Fourier-transform infrared spectroscopy“)

Spektroskopija u infracrvenom području temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s molekulama. Molekule apsorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnim za vrstu veze i kemijsku skupinu koja vibrira. FTIR spektroskopija je metoda kojom je moguće određivati kemijski sastav, strukturu i konformacije tvari. Spektroskopija omogućuje karakterizaciju materijala u kapljevitom i krutom stanju, kao i karakterizaciju uzoraka podvrgnutih pirolizi.



Slika 18. Shematski prikaz FTIR instrumenta [11]

2.9.5. UV ubrzano starenje

Izlaganje materijala UV svjetlu odnosno analiza „starenja“ materijala koristi se za procjenu utjecaja ultraljubičastog (UV) zračenja na materijale, posebno na polimere i plastiku. UV starenje uzrokuje degradaciju materijala, što pak može dovesti do smanjenja njihove čvrstoće, fleksibilnosti, boje i drugih svojstava. Mjerenje UV starenja pomaže u procjeni dugovječnosti i otpornosti materijala. Ovim testiranjem može se procijeniti koliko dugo će određeni materijal izdržati u vanjskim uvjetima pod utjecajem UV zračenja te koje se promjene događaju pod utjecajem istog. Pomoću podataka o UV starenju, mogu se razvijati novi materijale ili formulacije materijala koji su otporniji na UV oštećenja, čime se povećava njihova izdržljivost u vanjskim uvjetima. Mjerenje UV starenja obično uključuje izlaganje materijala UV svjetlu pod kontroliranim uvjetima (npr. u UV komorama) kako bi se simulirao dugoročni utjecaj sunčevog zračenja te analizirale promjene materijala nakon izlaganja, primjenom različitih metoda kao što su FTIR, DSC i TGA.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Korišten je polimer polietilen-glikol, oznake PEG 12000, M_n 12000, $T_m = 64-65$ °C, Sigma-Aldrich, Njemačka i polimer polietilen-glikol oznake PEG 20000, M_n 20000, $T_m = 58-63$ °C proizvođača Sigma-Aldrich, Njemačka.

Kao punilo korišten je nano - ZnO, proizvođača, NanoTek[®] Alfa Aesar, Njemačka, prah bijele boje, specifične površine 10-25 m²/g i veličine čestica od 40-100 nm.



Slika 19. Pakiranje PEG 12000[12]



Slika 20. nano-ZnO NanoTek[®] Alfa

3.2. PRIPRAVA PEG/n-ZnO KOMPOZITA

Pripravljeno je 30 cm³ otopina PEG12000 (PEG12) i PEG20000 (PEG20) kompozita različitog sastava s 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 i 3% nanopunila ZnO. Određena količina PEG polimera (ukupna količina 24 g) izvagana je te je dodano 30 cm³ vode. Čaša je postavljena na magnetsku miješalicu i zagrijavana (100 ... 180°C). Nakon toga dodano je punilo i dalje je miješano, najmanje 45 minuta dok se ne dobije homogena mješavina.

Pločice dimenzija 100 x 100 mm debljine 1 mm pripravljene su na hidrauličkoj preši *Fontune Holland* na temperaturi 70°C (uz predgrijavanje materijala 5 min i prešanje 7 minuta) pri tlaku od 18 bara, te hladene vodom do temperature kalupa 25°C.



Slika 21. Hidraulička preša Fontune Holland

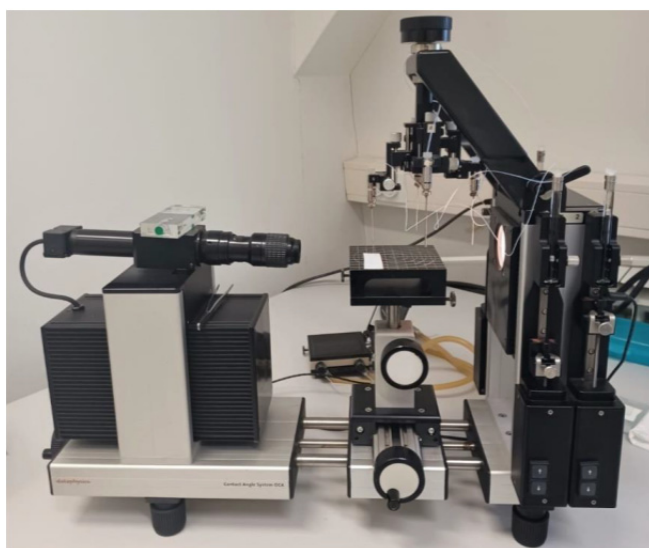
3.3. KARAKTERIZACIJA PEG/n-ZnO KOMPOZITA

3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije

S namjerom da se utvrde površinske karakteristike ispitivanih polimera i nanopunila n-ZnO provedena su mjerenja kontaktnog kuta na goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH kod 23°C, rel. vl. 60%.

Mjerenja su provedena na pločicama ishodnih PEG12 i PEG20 polimera i pastilama n-ZnO punila. Kao testne tekućine korištene su polarne kapljevine voda, glicerol i formamid a kao nepolarna kapljevina dijodometan. Rezultat je iskazan kao srednja vrijednost kontaktnog kuta dobivenog na osnovi 5 mjerenja. Standardno odstupanje podataka iznosilo je $\theta = \pm 1-2^\circ$.

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun slobodne površinske energije pojedinih komponenata PEG/n-ZnO kompozita a izračunate vrijednosti površinskih energija korištene su za proračun termodinamičkih parametara adhezije i procjenu interakcija na međupovršini PEG/n-ZnO.



Slika 22. Goniometar DataPhysics OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH)

3.3.2. DSC analiza

Toplinska svojstva ishodnih PEG polimera i PEG/n-ZnO kompozita određena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e. Ispitivanja su provedena na uzorcima mase ~ 10 mg pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$, u inertnoj struji N_2 ($60\text{ cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja:

1. ciklus zagrijavanja \rightarrow od -90°C do 150°C / izo 2 min 150°C

ciklus hlađenja \rightarrow od 150°C do -90°C / izo 2 min -90°C

2. ciklus zagrijavanja \rightarrow od -90°C do 200°C



Slika 23. Diferencijalni pretražni kalorimetar, DSC, Mettler Toledo DSC 823

3.3.3. TGA analiza

Promjena toplinske stabilnosti PEG kompozita praćena je primjenom termogravimetrijske analize na TA Instruments Q500 uređaju.



Slika 24. Termogravimetar, TA Instruments Q500

Mjerenja su provedena na uzorcima mase ~10 mg u Pt posudicama u temperaturnom području od 25 do 900°C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertoj atmosferi N₂ (60 cm³/min).

3.3.4. FTIR analiza

FTIR spektri mjereni su na prešanim pločicama PEG20 polimera i PEG20/n-ZnO kompozita, prije i nakon 24 i 120 sati UV starenja. FTIR spektri snimljeni su u području valnih duljina od

650 do 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji 4 cm^{-1} , akumulirajući rezultat 4 skena pomoću *Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer* spektrometra korištenjem *Single Reflection ATR System*.



Slika 25. FTIR spektrometar - Perkin Elmer Spectrum One s ATR sustavom

3.3.5. Ubrzano UV starenje PEG/n-ZnO kompozita

S namjerom da se utvrdi utjecaj ubrzanog starenja na PEG12000, PEG20000, te njihovih kompozita s 3% n-ZnO punila, pločice kompozita podvrgnute su ubrzanom starenju djelovanjem UV zračenja.

Ubrzano starenje provedeno je u UV komori SUNTEST CPS, opremljenoj ksenon lampom valne duljine 290 nm, količine zračenja 1,75 W/m^2 nm. Uzorci su postavljeni na udaljenosti 15 cm od izvora UV zračenja i zračeni su u različitim vremenskim intervalima od 24 i 120 sati. Nakon starenja u UV komori provedena je FTIR, DSC i TGA analiza.



Slika 26. Suntest CPS Heraeus UV komora

4. REZULTATI I RASPRAVA

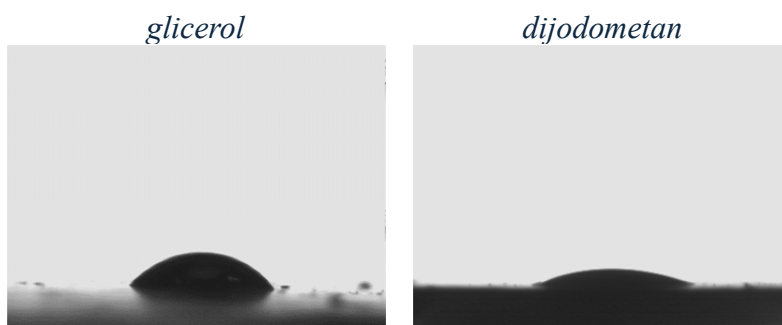
U ovom radu istraživana su svojstva PEG12 i PEG20 polimera različitih molekulskih masa i njihovih kompozita s n-ZnO punilom. Također je istražen utjecaj vrste polimera i n-ZnO nanočestica na svojstva degradacije djelovanjem UV zračenja. U nastavku su dani rezultati dobiveni na osnovi mjerenja kontaktnog kuta, određivanja toplinskih svojstava primjenom DSC i TGA analize te FTIR analize prije i nakon UV zračenja.

4.1. REZULTATI ODREĐIVANJA SLOBODNE POVRŠINSKE ENERGIJE

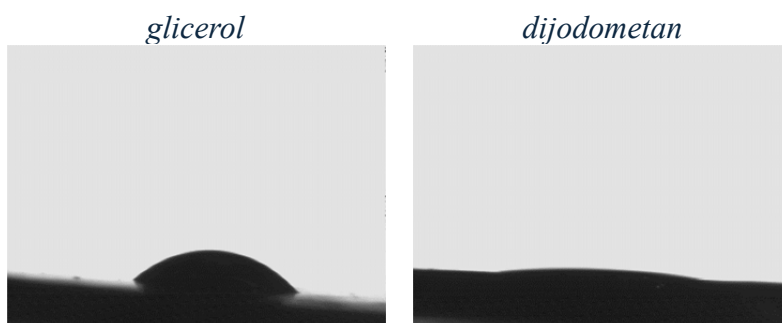
Slobodne površinske energije ishodnih PEG12 i PEG20 polimera i n-ZnO punila dobivene su mjerenjem kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevinama. Zbog topljivosti PEG polimera u vodi umjesto vode kao polarna tekućina uzet je glicerol a kao nepolarna dijodometan.

Za izračunavanje slobodne površinske energije korišteni su Owens-Wendt-ov i Wu-ov model. Modeli su integrirani u program SCA 20 na računalu. U dvoparametarskim modelima (OW i Wu) za vodu i dijodometan su korišteni podatci prema Strömu, a za glicerol prema Van Ossu. Vrijednosti površinskih napetosti testnih tekućina i njihove disperzijske i polarne komponente prikazane su u tablici 7. Na isti način su provedeni i proračuni prema Wu-ovom modelu. Navedene metode zahtijevaju korištenje barem dvije testne tekućine s poznatim napetostima površine i njihovim disperzijskim i polarnim komponentama.

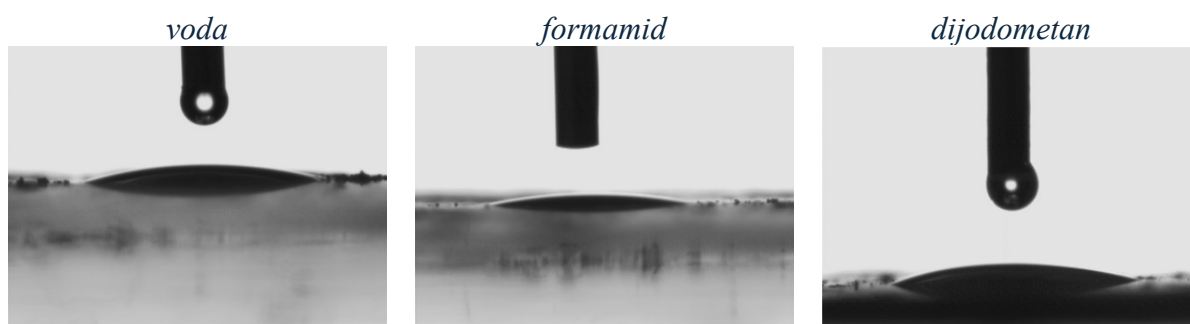
Kapljice glicerola i dijodometana na pločici PEG12 polimera prikazane su na slici 27. a PEG20 polimera na slici 28. Kapljice vode, glicerola i dijodometana na površini n-ZnO punila prikazane su na slici 29. U tablici 8 dane su izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova.



Slika 27. PEG 12000 (PEG12)



Slika 28. PEG 20000(PEG20)



Slika 29. n-ZnO punilo

Tablica 7. Napetosti površine testnih kapljevina i njihove disperzijske i polarne komponente

Testna kapljevina	$\gamma_{lv} / \text{mJm}^{-2}$	$\gamma_l^d / \text{mJm}^{-2}$	$\gamma_l^p / \text{mJm}^{-2}$
voda	72,8	21,8	51,0
glicerol	64,0	34,0	30,0
formamid	58,0	39,0	19,0
dijodometan	50,8	50,8	0,0

Tablica 8. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom, glicerolom, formamidom i dijodometanom na površini PEG12, PEG20 polimera i pastilama n-ZnO punila

Uzorak	Kontaktni kut / (°)			
	voda	glicerol	formamid	dijodometan
PEG12	-	48,4	-	16,8
PEG20	-	47,4	-	7,2
n-ZnO	9,4	-	16,6	16,9

Za PEG12 i PEG20 polimere vrijednost kontaktnog kuta s glicerolom manja je od 60° ($48,4^\circ$ odnosno $47,4^\circ$) što ukazuje na značajne interakcije s polarnom kapljevnom i na polarnu prirodu površine. Za razliku od glicerola gdje su dobivene slične vrijednosti kontaktnog kuta s glicerolom za oba PEG polimera, vrijednost kontaktnog kuta s dijodometanom znatno se razlikuje. PEG20 polimer uspostavlja jače interakcije s dijodometanom kao nepolarnom kapljevnom ($\theta = 7,2^\circ$) u odnosu na PEG12 polimer ($\theta = 16,8^\circ$) što se može pripisati većoj fleksibilnosti duljih linearnih lanaca polietilen glikola u PEG20 veće molekulske mase što omogućava različite konformacije i orijentaciju nepolarnih segmenata prema površini. Polietilen glikol (PEG; $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$) sastoji se od linearne lančane strukture sastavljene od ponavljajućih etilen oksidnih skupina koje posjeduju hidroksilnu skupinu na oba kraja. PEG je glikolno neionsko sredstvo u kojem su atomi kisika hidrofilni, dok $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ skupine pokazuju lipofilnost. [15]

Niska vrijednost kontaktnog kuta s vodom na površini n-ZnO punila ukazuje na izrazitu polarnost i hidrofilnost površine punila.

Vrijednosti kontaktnih kutova korišteni su za proračun slobodne površinske energije prema Owens Wendt i Wu modelu a dobivene vrijednosti slobodne površinske energije i njihovih polarnih i disperzijskih komponenti prema navedenim modelima prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Vrijednosti slobodne površinske energije i njihovih polarnih i disperzijskih komponenti dobivene prema Owens Wendt i Wu modelu

Uzorak	Slobodna površinska energija (mJm^{-2})							
	Owens-Wendt model				Wu model			
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	x^p	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	x^p
PEG12	48,65	5,27	53,92	0,098	48,67	8,47	57,14	0,150
PEG20	50,40	5,01	55,41	0,090	50,40	8,34	58,74	0,140
n-ZnO	40,13	31,74	71,87	0,442	40,31	34,83	75,14	0,464

Vidljivo je da su vrijednosti dobivene primjenom Wu-ova modela nešto više u odnosu na vrijednosti dobivene primjenom Owens-Wendt-ova model što je rezultat primjene različitih matematičkih pristupa, odnosno korištenje harmonijske sredine slobodne površinske energije pojedinih faza umjesto geometrijske.

Vrijednosti doprinosa polarne i disperzijske komponente a time i ukupne površinske energije PEG12 i PEG20 polimera niže su u odnosu na n-ZnO punilo, što je posljedica razlika u strukturi PEG polimera i n-ZnO punila.

Doprinos disperzijskih i polarnih sila niži je kod PEG zbog interakcija s manje polarnim – CH₂ skupinama prisutnim u strukturi PEG-a dok je viši doprinos disperzijskih i polarnih sila kod n-ZnO rezultat interakcija s polarnim -OH skupinama prisutnim na površini punila. PEG12 i PEG20 polimeri imaju relativno nisku polarnu komponentu površinske energije u odnosu na n-ZnO punilo.

Doprinos polarne komponente može se utvrditi preko indeksa polarosti x^p , koji se izražava kao udio polarne komponente u odnosu na ukupnu površinsku energiju, jednadžba 30.

$$x^p = \gamma^p / \gamma^d + \gamma^p \quad (30)$$

Dobivene vrijednosti indeksa polarosti ukazuju na sličnu polarnost PEG12 i PEG20 polimera dok je polarnost n-ZnO punila 3 puta veća.

Parametri adhezije

U polimernim kompozitima kao višefaznim sustavima, svojstva međupovršine polimer/punilo ključna su za svojstva materijala u cjelini. Na osnovi proračuna parametara adhezije, kao što su termodinamički rad adhezije W_A , slobodna međupovršinska energija γ_{12} i koeficijent razlijevanja S_{12} moguće je procijeniti interakcije na međupovršini polimer/punilo.

Za optimalnu adheziju na međupovršini potrebno je zadovoljiti sljedeće uvjete:

- pozitivnu vrijednost koeficijenta razlijevanja, odnosno $S > 0$;
- maksimalan termodinamički rad adhezije, odnosno $W_a = \max$, te
- minimalnu vrijednost slobodne međupovršinske energije, odnosno $\gamma_{12} \rightarrow 0$.

Parametri adhezije izračunati su iz vrijednosti slobodne površinske energije proračunate preko Wu -ovog modela. Rad adhezije, W_A proračunat je prema jednadžbi 1, slobodna međupovršinska energija, γ_{12} prema jednadžbi 2 a koeficijent razlijevanja prema jednadžbi 3. Dobiveni rezultati parametara adhezije prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Vrijednosti termodinamičkih parametara adhezije parova komponenata PEG / n-ZnO kompozita

Parovi komponenata kompozita	Parametri adhezije ($mJ m^{-2}$)		
	$\gamma_{f/m}$	$W_{f/m}$	$S_{f/m}$
PEG12 / n-ZnO	16,83	149,11	1,17
PEG20 / n-ZnO	17,38	116,50	-0,98

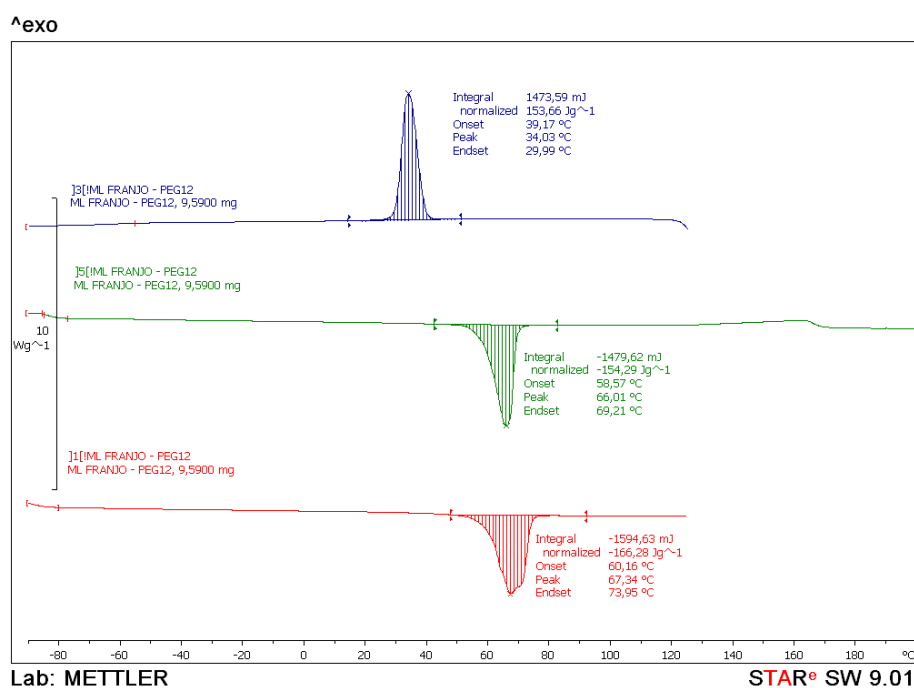
Viša vrijednost termodinamičkog rada adhezije, niža vrijednost međupovršinske energije i pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ukazuje na bolje interakcije na međupovršini PEG12/n-ZnO kompozita u odnosu na PEG20/n-ZnO kompozit. Negativna vrijednost koeficijenta razlijevanja kompozita PEG20/n-ZnO dodatno ukazuje na slabe interakcije na međupovršini i mogućnost odvajanja polimerne matrice od površine punila.

4.2. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)

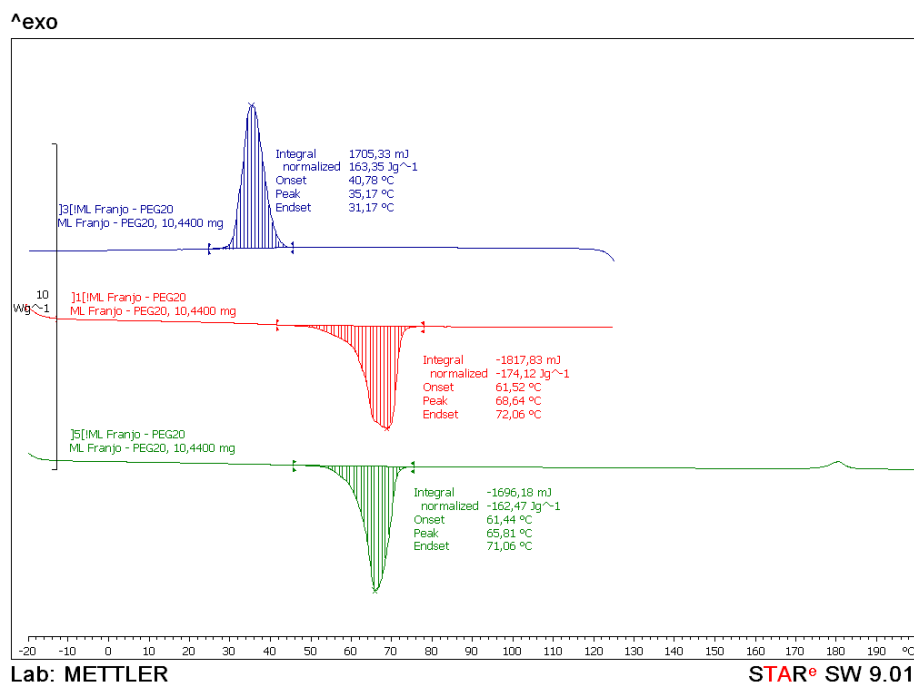
Toplinska svojstva ishodnih polimera i PEG20 i PEG/n-ZnO kompozita određena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).

DSC mjerenja provedena su s ciljem određivanja utjecaja punila n-ZnO na fazne prijelaze PEG12 i PEG20 polimera. Na slikama 30 i 31 prikazani su termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih PEG12 i PEG 20 polimera.

Vrijednosti tališta (T_m) i entalpije taljenja (ΔH_m) PEG polimera očitane iz termograma 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i temperature kristalizacije (T_c) i entalpije kristalizacije (ΔH_c) u ciklusu hlađenja dane su u tablici 3 i 4.



Slika 30. DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja PEG12 polimera



Slika 31. DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja PEG20 polimera

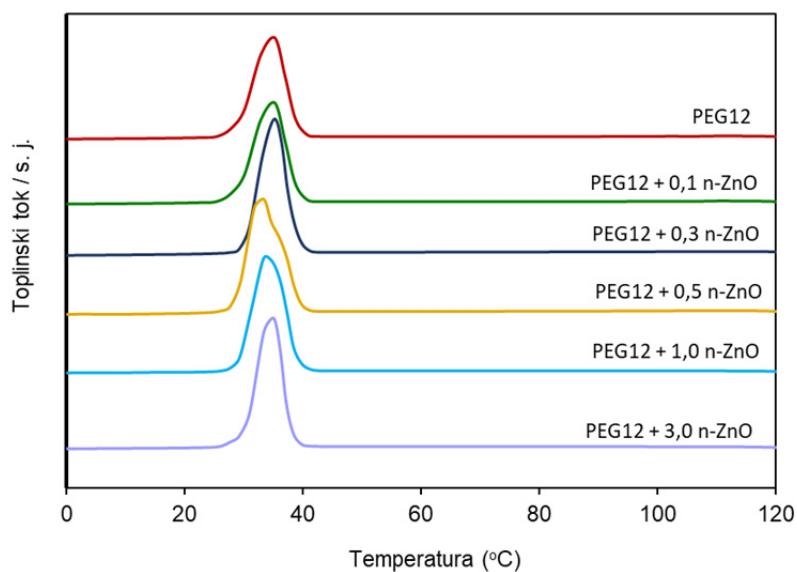
Na DSC krivulji 1. i 2. ciklusa zagrijavanja PEG12 i PEG20 polimera javlja se endotermni prijelaz, kod $T_m = 58,6^\circ\text{C}$ za PEG12 i kod $T_m = 61,4^\circ\text{C}$ za PEG20 koji odgovaraju taljenju kristalnih domena PEG-a. Evidentno je da se PEG20 tali kod nešto više temperature što ukazuje na uređenije kristalne forme ovog polimera u odnosu na PEG12 polimer, što je posljedica veće molekulske mase PEG20 polimera, duljih makromolekulnih lanaca. Entalpija taljenja, ΔH_m , 2. ciklusa zagrijavanja, za PEG12 iznosi $\Delta H_m = 154,3 \text{ J/g}$ a za PEG20 iznosi $\Delta H_m = 162,5 \text{ J/g}$, što ukazuje na nešto veći udio kristalne faze kod PEG20 polimera.

Na termogramu ciklusa hlađenja vidljiv je jedan oštar egzotermni prijelaz kod $T_c = 39,2^\circ\text{C}$ za PEG12 i $T_c = 40,8^\circ\text{C}$ za PEG20 koji odgovaraju kristalizaciji PEG-a. Entalpija kristalizacije za PEG12 iznosi $\Delta H_c = 153,7 \text{ J/g}$ a za PEG20 iznosi $\Delta H_c = 163,4 \text{ J/g}$, što ukazuje na veći udio kristalne faze kod PEG20 polimera.

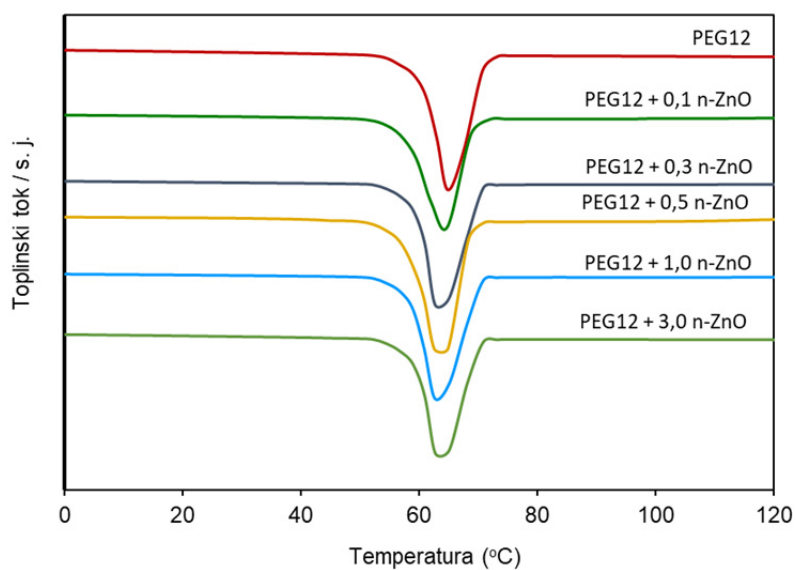
Iz dobivenih rezultata vidljivo je da postoje izvjesne razlike u kristalnoj strukturi PEG12 i PEG20 polimera što je posljedica razlika u molekulskoj masi pojedinog PEG-a.

U nastavku su istražena svojstva PEG/n-ZnO kompozita u ovisnosti o različitim udjelima n-ZnO punila.

Na slici 32. prikazani su termogrami ciklusa hlađenja, a na slici 33. termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PEG12 / n-ZnO kompozita s različitim udjelom n-ZnO punila. U tablici 3 dane su vrijednosti očitane iz termograma PEG12 polimera i PEG12/n-ZnO kompozita.



Slika 32. DSC termogrami ciklusa hlađenja PEG12 polimera i PEG12/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila



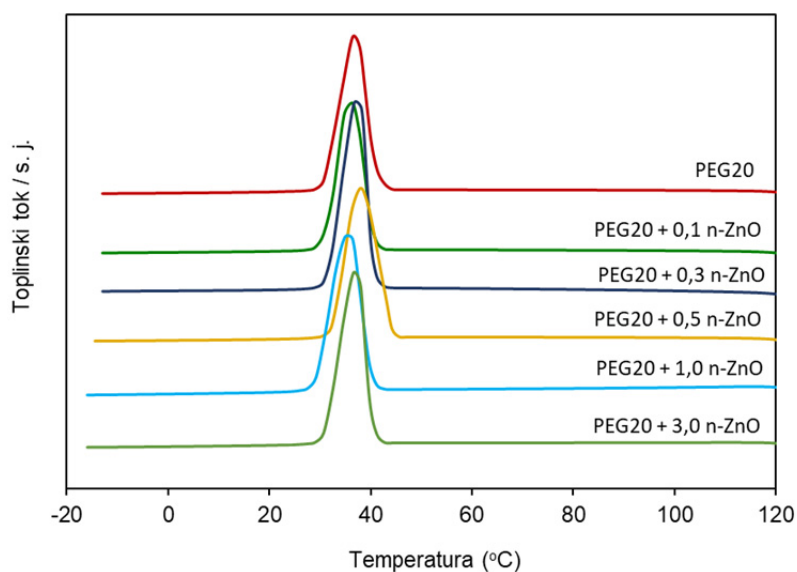
Slika 33. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PEG12 polimera i PEG12/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila

Iz usporednih krivulja ciklusa hlađenja, slika 32, vidljivo je da se temperatura kristalizacije, T_c pomiče prema nešto nižoj temperaturi što ukazuje na nešto sporiju kristalizaciju u prisutnosti nanočestica n-ZnO. Entalpija kristalizacije neznatno se povećava s porastom udjela n-ZnO punila, što ukazuje na prisutnost izvjesnih interakcija između PEG12 i n-ZnO čestica koje potiču kristalizaciju.

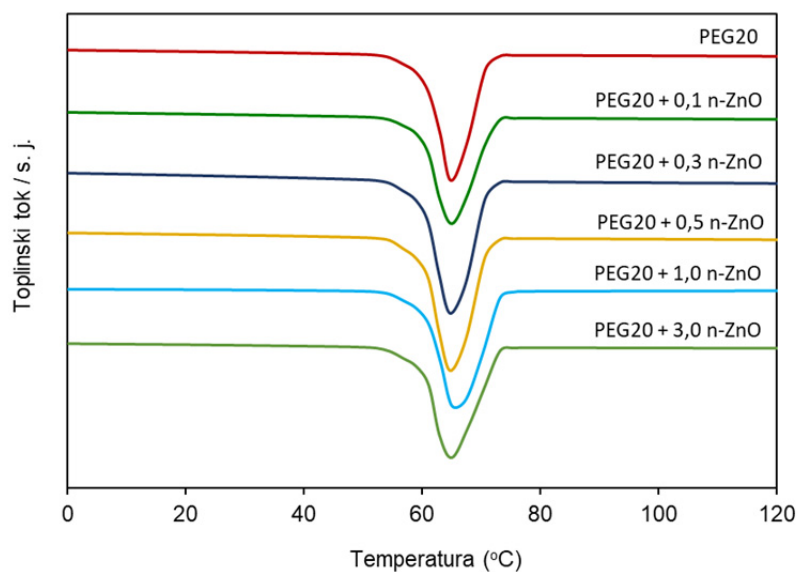
Na usporednim termogramima 2. ciklusa zagrijavanja PEG12/n-ZnO kompozita, slika 33, vidljiv je jedan prijelaz taljenja PEG12 polimera.

Iz tablice 3. vidljivo je da se vrijednosti tališta, T_m PEG12 polimera u PEG12/n-ZnO kompozitima u odnosu na ishodni polimer pomiču prema nešto nižoj temperaturi dodatkom n-ZnO punila. Iz vrijednosti entalpije taljenja vidljivo je da se s porastom udjela n-ZnO punila smanjuje entalpija taljenja od $\Delta H_m = 166,3 \text{ Jg}^{-1}$ za ishodni PEG12, do $\Delta H_m = 155,5 \text{ Jg}^{-1}$ za PEG12/n-ZnO kompozit s 3,0 % punila, što ukazuje na prisutnost slabijih interakcija i onemogućavanje kristalizacije PEG12 matrice zbog prisutnosti nano čestica n-ZnO. Rezultat ukazuje na slabe interakcije na međupovršini PEG12/n-ZnO i prisutnost agregata nastalih kao posljedica nejednoliko raspodjeljenih nanočestica koje onemogućavaju kristalizaciju PEG12 matrice.

Na slici 34. prikazani su termogrami ciklusa hlađenja, a na slici 35. termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PEG20 n-ZnO kompozita s različitim udjelom n-ZnO punila. U tablici 4 dane su vrijednosti očitane iz termograma PEG20 polimera i PEG20/n-ZnO kompozita.



Slika 34. DSC termogrami ciklusa hlađenja PEG20 polimera i PEG20/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila



Slika 35. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PEG20 polimera i PEG20/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila

Tablica 3. Toplinska svojstva PEG12 polimera i PEG-12/n-ZnO kompozita

UZORAK	1. ciklus zagrijavanja		2. ciklus zagrijavanja		ciklus hlađenja	
	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/\text{J/g}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/\text{J/g}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J/g}$
PEG12	67,3	154,3	66,0	166,3	34,0	153,7
PEG12 + 0,1 n-ZnO	67,7	168,4	65,0	156,8	33,2	157,6
PEG12 + 0,3 n-ZnO	66,4	167,0	64,7	163,4	33,7	163,1
PEG12 + 0,5 n-ZnO	66,2	170,0	65,0	158,8	31,2	157,2
PEG12 + 1,0 n-ZnO	65,0	157,7	64,3	149,0	32,4	149,8
PEG12 + 3,0 n-ZnO	65,8	160,5	64,8	155,5	32,7	155,5

Iz usporednih krivulja ciklusa hlađenja, slika 34, vidljivo je da se temperatura kristalizacije, T_c pomiče prema nešto nižoj temperaturi što ukazuje na nešto sporiju kristalizaciju u prisutnosti nanočestica n-ZnO. Entalpija kristalizacije neznatno se smanjuje s porastom udjela n-ZnO punila, što ukazuje na prisutnost slabih interakcija između PEG12 i n-ZnO čestica koje ometaju kristalizaciju.

Na usporednim termogramima 2. ciklusa zagrijavanja PEG20/n-ZnO kompozita, slika 35, vidljiv je jedan prijelaz taljenja PEG20 polimera.

Iz tablice 4 vidljivo je da se vrijednosti tališta, T_m PEG20 polimera u PEG20/n-ZnO kompozitima u odnosu na ishodni polimer pomiču prema nešto nižoj temperaturi dodatkom n-

ZnO punila. Iz vrijednosti entalpije taljenja vidljivo je da se s porastom udjela n-ZnO punila smanjuje entalpija taljenja od $\Delta H_m = 162,5 \text{ Jg}^{-1}$ za ishodni PEG20, do $\Delta H_m = 159,2 \text{ Jg}^{-1}$ za PEG20/n-ZnO kompozit s 3,0 % punila, što ukazuje na prisutnost slabijih interakcija i onemogućavanja kristalizacije PEG20 matrice u prisutnosti nano čestica. Rezultat ukazuje na slabe interakcije na međupovršini PEG20/n-ZnO i prisutnost agregata zbog nejednoliko raspodjeljenih nanočestica koje onemogućavaju kristalizaciju PEG20 matrice.

Tablica 4. Toplinska svojstva PEG20 polimera i PEG-20/n-ZnO kompozita

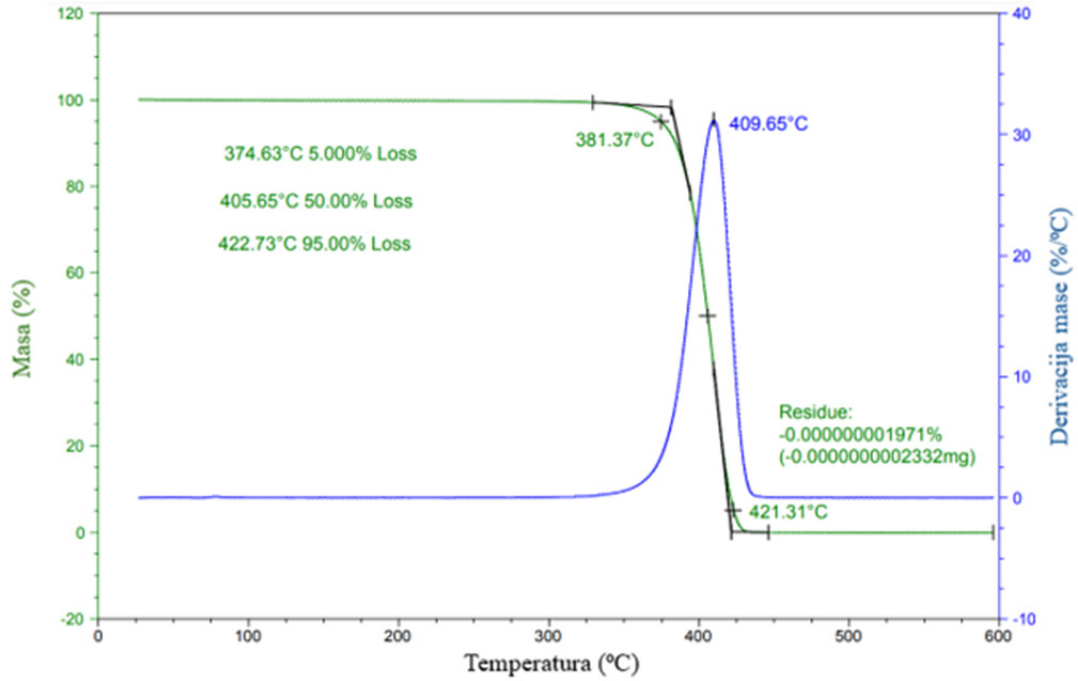
UZORAK	1. ciklus zagrijavanja		2. ciklus zagrijavanja		ciklus hlađenja	
	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/\text{J/g}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/\text{J/g}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J/g}$
PEG20	68,6	174,1	65,8	162,5	35,2	163,4
PEG20 + 0,1 n-ZnO	68,5	174,7	65,6	165,1	34,2	164,8
PEG20 + 0,3 n-ZnO	65,6	170,2	65,9	167,7	35,3	167,9
PEG20 + 0,5 n-ZnO	68,8	179,5	65,9	170,0	36,5	170,3
PEG20 + 1,0 n-ZnO	69,1	156,5	66,9	150,7	34,1	150,1
PEG20 + 3,0 n-ZnO	67,3	167,9	65,7	159,2	35,3	160,1

Dobiveni rezultati ukazuju na prisutnost slabih interakcija n-ZnO nanočestica s PEG12 i PEG20 polimerom.

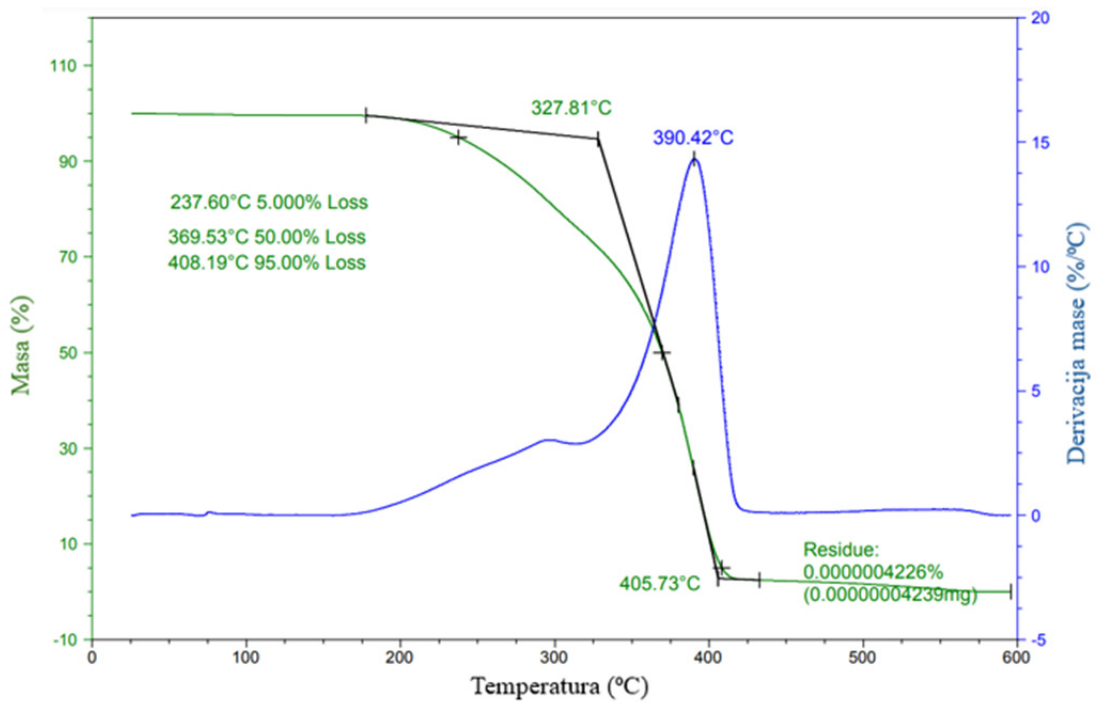
4.3. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE (TGA)

Ispitivanja toplinske stabilnosti PEG12 i PEG20 polimera i PEG/n-ZnO kompozita istražena je primjenom termogravimetrijske analize.

Dobivene TG i DTG krivulje prikazane su na slikama 36 - 39., dok su u tablici 5. i tablici 6. dane vrijednosti temperature početka (T_{onset}) i kraja (T_{end}) razgradnje, temperature pri gubitku mase od 5, 50 i 95 %, temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), te R ostatak nakon razgradnje.



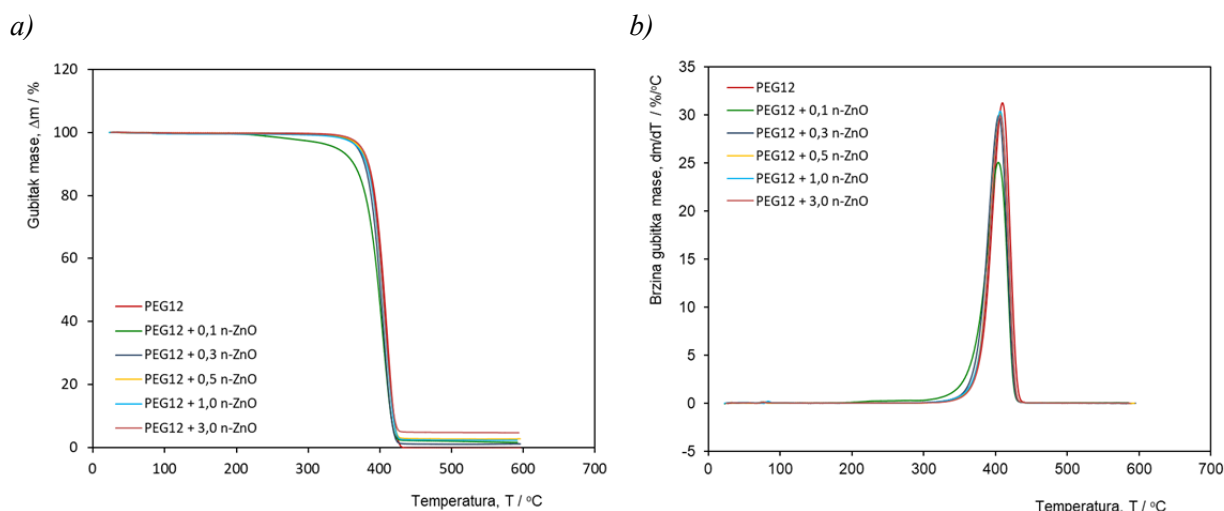
Slika 36. TG i DTG krivulje ishodnog PEG12 polimera



Slika 37. TG i DTG krivulje ishodnog PEG20 polimera

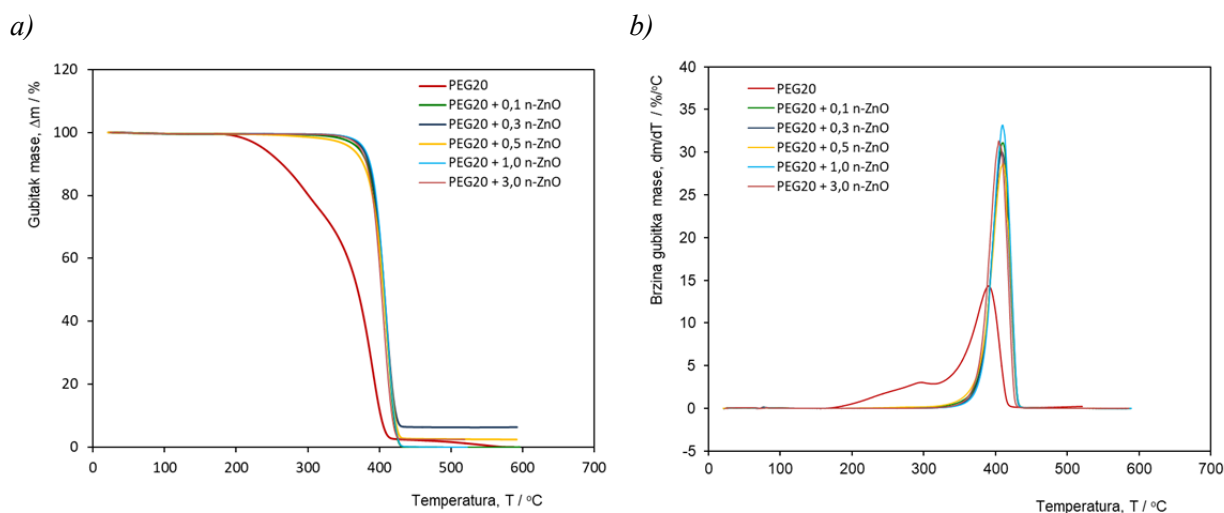
Vidljivo je da se razgradnja PEG12 polimera odvija u jednom razgradnom stupnju dok se razgradnja PEG20 polimera odvija u dva razgradna stupnja. Razgradnja se odvija u uskom području temperatura, od 381,4 do 423,3°C ($\Delta T=41,9^\circ\text{C}$), slika 36, tablica 5 za PEG12 polimer, odnosno od 327,8 do 405,7°C ($\Delta T=77,9^\circ\text{C}$) za polimer PEG20, slika 37, tablica 6. Evidentno je da se PEG20 razgrađuje u širem području temperatura što je posljedica veće molekulske mase i vjerojatno šire raspodjele molekulskih masa. Uzrok tome može biti široka raspodjela molekulskih masa PEG20 polimera ili prisutnost vode ili nečistoća preostalih nakon sinteze. Nakon razgradnje ne preostaje nerazgradivog karboniziranog ostatka. Vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje T_{max} PEG12 polimera viša je za oko 20°C u odnosu na PEG20 polimer, što ukazuje na veću toplinsku stabilnost polimera PEG12 koji je polimer manje molekulske mase.

U nastavku rada istražena su svojstva PEG12/n-ZnO i PEG20/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila. Na slikama 38 i 39 prikazane su TGA i DTG krivulje PEG12/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila i PEG20/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila.



Slika 38. a) TG i d) DTG krivulje PEG12 i PEG12/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila

Iz rezultata je vidljivo, slika 38 i tablica 5, da nema znatnih promjena toplinske stabilnosti kompozita s porastom udjela n-ZnO punila u PEG12 matrici. S porastom udjela nanočestica sužava se područje razgradnje za oko 10°C u odnosu na ishodni PEG12 što ukazuje na izvjesne promjene u toplinskoj stabilnosti uz prisutnost nanočestica. Neovisno o količini n-ZnO ne dolazi do pomaka temperature maksimalne brzine razgradnje, T_{max} što ukazuje na neznatne promjene toplinske stabilnosti kompozita.



Slika 39. a) TG i d) DTG krivulje PEG20 i PEG20/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila

Tablica 5. Rezultati TGA analize PEG12/n-ZnO kompozita

UZORAK	TG						DTG
	$T_{poč.}/^{\circ}\text{C}$	$T_{kraj}/^{\circ}\text{C}$	$T_5/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{95}/^{\circ}\text{C}$	$R/\%$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$
PEG12	381,4	423,3	374,6	405,7	422,7	0	409,7
PEG12 + 0,1 n-ZnO	372,0	417,2	339,9	398,3	419,6	1,59	403,9
PEG12 + 0,3 n-ZnO	382,8	416,9	369,0	400,8	419,2	1,69	405,8
PEG12 + 0,5 n-ZnO	381,4	418,8	372,5	403,4	422,8	2,80	408,1
PEG12 + 1,0 n-ZnO	382,4	419,4	370,3	403,6	422,3	2,4	407,2
PEG12 + 3,0 n-ZnO	383,5	418,9	374,7	404,1	432,6	4,74	408,0

$T_{poč}$ - temperatura početka razgradnje; T_{kraj} -temperatura kraja razgradnje; T_5 - temperatura kod 5 % gubitka mase; T_{50} - temperatura kod 50% gubitka mase; T_{95} - temperatura kod 95 % gubitka mase T_{max} - temperatura maksimalne brzine razgradnje, R - ostatak nakon razgradnje

Tablica 6. Rezultati TGA analize PEG20/n-ZnO kompozita

UZORAK	TG						DTG
	$T_{poč.}/^{\circ}\text{C}$	$T_{kraj}/^{\circ}\text{C}$	$T_5/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T_{95}/^{\circ}\text{C}$	$R/\%$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$
PEG20	327,8	405,7	237,6	369,5	408,2	0	390,4
PEG20 + 0,1 n-ZnO	386,2	422,0	370,7	405,9	423,3	0	410,6
PEG20 + 0,3 n-ZnO	385,2	422,5	376,2	406,5	534,8 (93,71%)	6,37	408,7
PEG20 + 0,5 n-ZnO	379,4	424,2	361,0	405,4	425,5	2,44	410,2
PEG20 + 1,0 n-ZnO	380,8	421,9	378,5	406,9	423,6	0	410,1
PEG20 + 3,0 n-ZnO	377,7	419,9	373,0	402,7	421,6	2,39	404,6

$T_{poč}$ - temperatura početka razgradnje; T_{kraj} -temperatura kraja razgradnje; T_5 - temperatura kod 5 % gubitka mase; T_{50} - temperatura kod 50% gubitka mase; T_{95} - temperatura kod 95 % gubitka mase T_{max} - temperatura maksimalne brzine razgradnje, R - ostatak nakon razgradnje

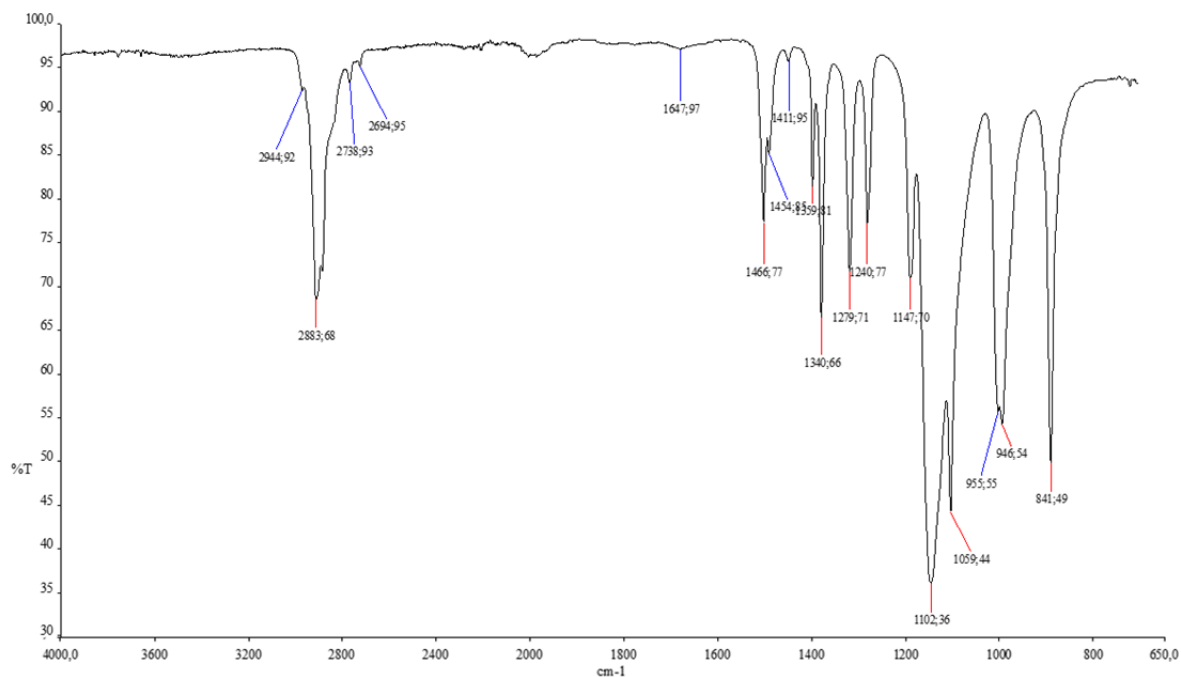
Iz slike 39 i tablice 6, vidljivo je da nema znatnih promjena toplinske stabilnosti kompozita s porastom udjela n-ZnO punila u PEG12 matrici. S porastom udjela nanočestica početna temperatura razgradnje, $T_{poč}$. Pomiče se prema višim temperaturama od 327,8°C za PEG20 do 377,7°C za kompozit s 3,0 % punila. Područje razgradnje sužava se za oko 10°C u odnosu na ishodni PEG12 što ukazuje na izvjesne promjene u toplinskoj stabilnosti uz prisutnost nanočestica i odsutnosti nisko hlapljivih komponenata (vode). S porastom količine n-ZnO temperature maksimalne brzine razgradnje, T_{max} pomiču se na višu temperaturu za oko 10 do 20°C što ukazuje na veću toplinsku stabilnost kompozita PEG20/n-ZnO dodatkom nanočestica. Nakon razgradnje preostaje neizreagirani ostatak koji odgovara količini anorganske faze, punila.

4.4. UTJECAJ UV ZRAČENJA NA SVOJSTVA PEG/n-ZnO KOMPOZITA

U nastavku rada provedena je analiza strukturnih promjena i toplinskih svojstava uvjetovanih dodatkom n-ZnO nanočestica u PEG matrice različitih molekulskih masa, PEG12 i PEG20. Za istraživanje strukturnih promjena korištena je FTIR analiza a toplinska svojstva istražena su primjenom DSC i TGA analize

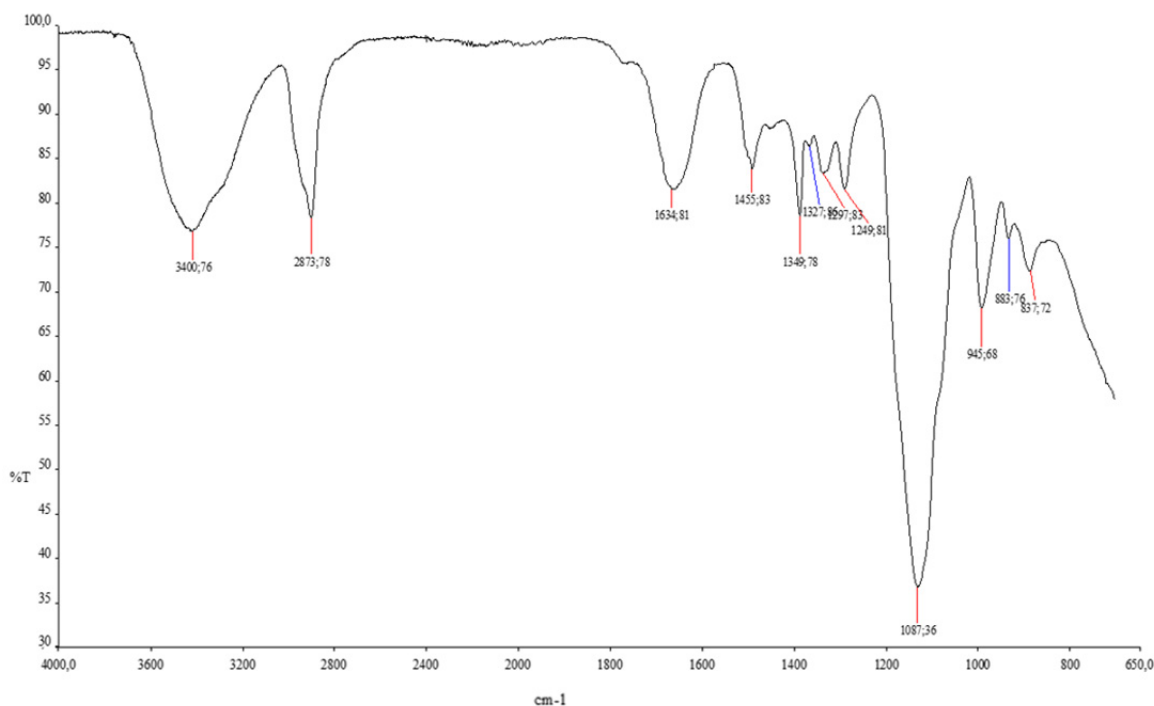
4.4.1. Rezultati FTIR analize

U ovom radu, FTIR spektri korišteni su za potvrdu kemijske strukture PEG-a i promjena u strukturi uvjetovanih dodatkom nanočestica n-ZnO promatranjem pojedinih funkcionalnih skupina. Karakteristični FTIR spektri PEG12 i PEG20 nanokompozita prikazani su na slikama 40 – 47.



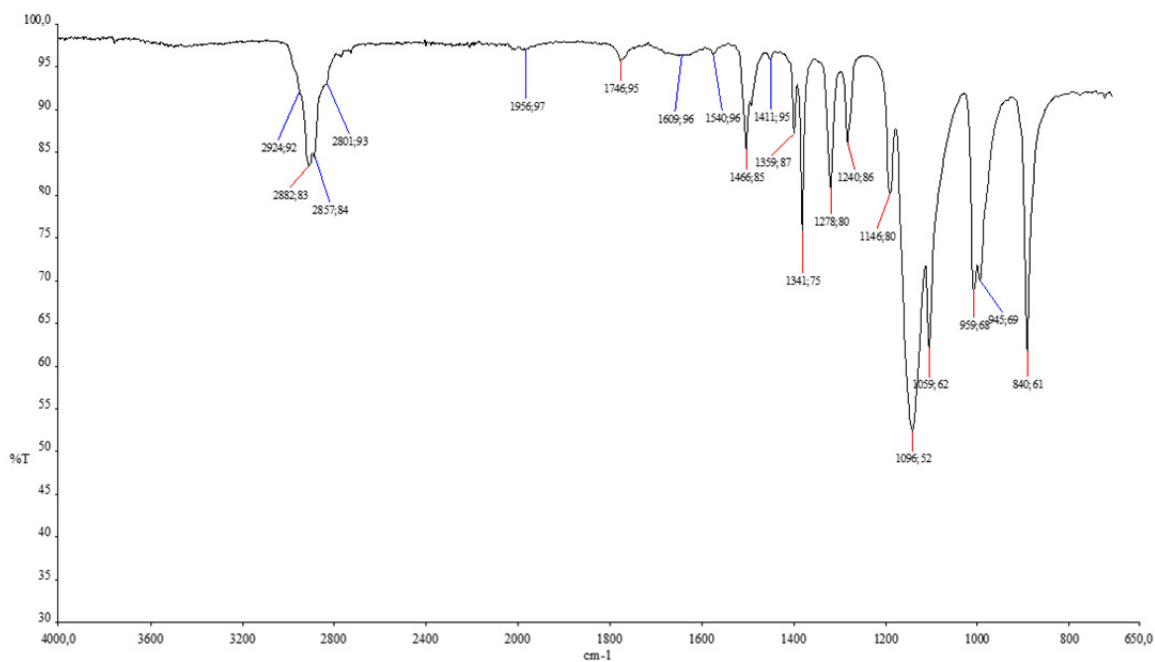
Slika 40. FTIR spektar PEG12 24 h UV

Slika 40. prikazuje karakteristične apsorpcijske vrpce polimera PEG12 koji je bio izložen UV zračenju 24 sata. Vibracije na $2883,68\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama rastezanja CH_2 veze odnosno PEG monomerne jedinice alkilnog lanca polimera. Blagi prijelaz (rame) s maksimumom na $1647,97\text{ cm}^{-1}$ odgovara vibracijama istežanja O-H veze. Savijanja u ravnini CH_2 veze („scissoring“) odgovaraju vrpce na $1466,77\text{ cm}^{-1}$ i $1454,85\text{ cm}^{-1}$. Vibracija njihanja veze CH_2 je na $1340,66\text{ cm}^{-1}$. CH_2 savijanje veze je na $1240,77\text{ cm}^{-1}$ i $1279,71\text{ cm}^{-1}$. C–O rastezanje, CH_2 njihanje veze na $1147,70\text{ cm}^{-1}$. C–O vibracija esterske veze i C–C rastezanje veze je na vrpce s valnim brojem $1102,36\text{ cm}^{-1}$. Vibracije savijanja CH_2 vidljive su i na $1059,44\text{ cm}^{-1}$. Vibracija savijanja CH_2 veze također odgovara $955,55\text{ cm}^{-1}$ i $946,54\text{ cm}^{-1}$. C–O vibracije rastezanja, C–C vibracije rastezanja, CH_2 savijanje (njihajna vibracija) nalazi se $841,49\text{ cm}^{-1}$. [13]



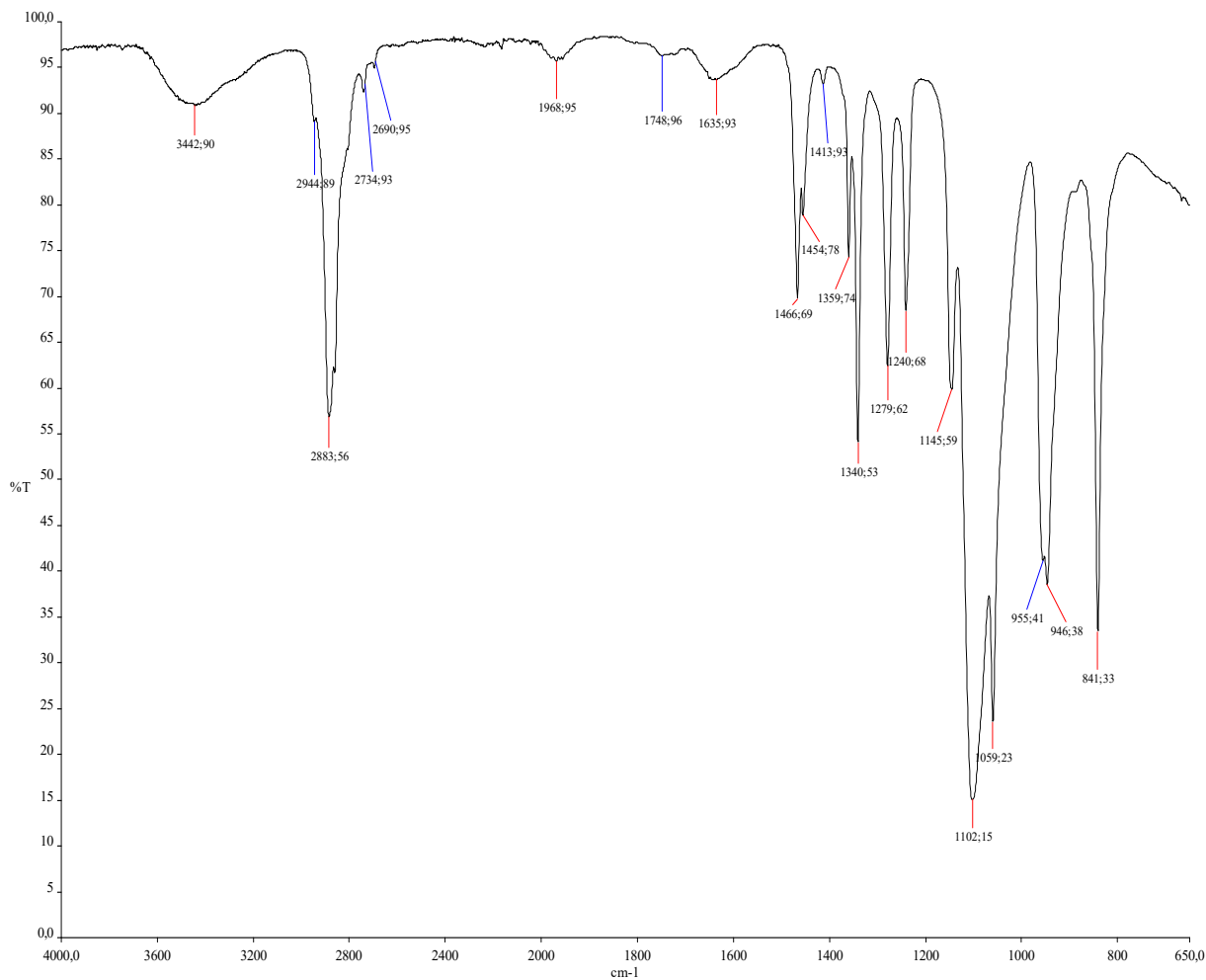
Slika 41. FTIR spektar PEG12 120 h UV

Slika 41. prikazuje karakteristične vibracijske vrpce FTIR spektra polimera PEG12 nakon izlaganja UV zračenju 120 sati. Vibracije na $3400,76\text{ cm}^{-1}$ i $1634,81\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama istežanja O-H veze. Vibracije na $2873,78\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama rastezanja CH₂ veze odnosno PEG monomerne jedinice alkilnog lanca polimera. Savijanja u ravnini CH₂ veze („scissoring“) odgovaraju vrpce na $1455,83\text{ cm}^{-1}$. Vibracija njihanja veze CH₂ je na $1349,78\text{ cm}^{-1}$. CH₂ savijanje veze je na $1249,81\text{ cm}^{-1}$ i $1297,81\text{ cm}^{-1}$. C–O, C–C rastezanje veze je na vrpce s valnim brojem $1087,36\text{ cm}^{-1}$. Vibracije savijanja CH₂ veze vidljive su i na $1059,44\text{ cm}^{-1}$. Vibracija savijanja CH₂ veze odgovara $945,68\text{ cm}^{-1}$ i $946,54\text{ cm}^{-1}$. C–O vibracije rastezanja, C–C vibracije rastezanja, CH₂ savijanje (njihajna vibracija) nalazi se $837,72\text{ cm}^{-1}$. [13]



Slika 42. FTIR spektar PEG12 + 3,0 n-ZnO 24 h UV

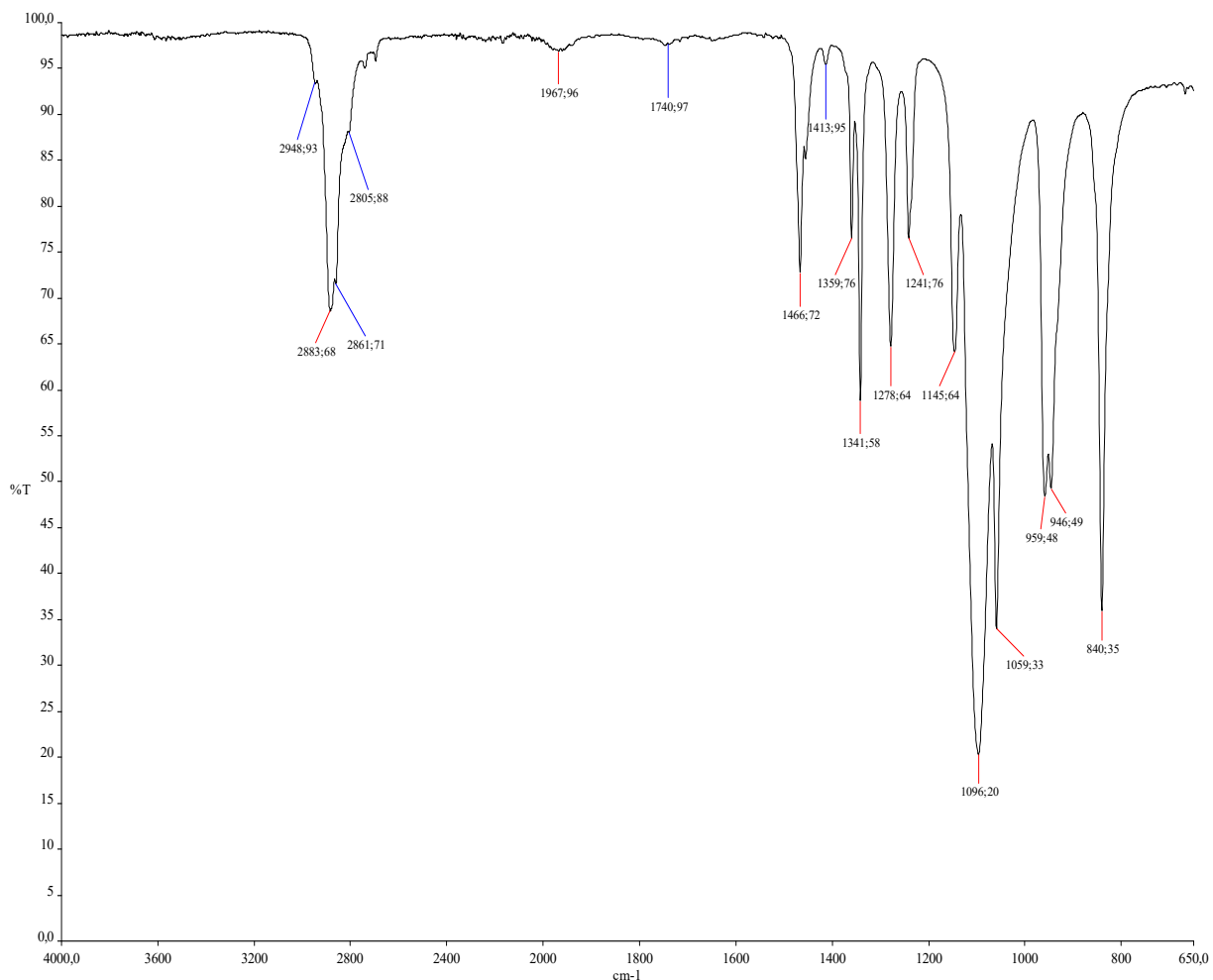
Na *Slici 42.* u FTIR spektru kompozita PEG12 + 3,0 n-ZnO izloženom 24 sata UV zračenju vidljivo je da se postepeno smanjuje intenzivnost vrpce koja se pripisuje O–H vibracijama rastezanja u valnom području oko 3400 cm^{-1} što je rezultat međumolekulnih i intramolekulnih vodikovih veza. U ovom kompozitu koji sadrži ZnO to može biti posljedica nastajanja vodikovih veza između ZnO i PEG što je detaljnije opisano u nastavku za spektar u kojem je PEG12 izložen UV zračenju 120 sati odnosno na *Slici 43.*



Slika 43. FTIR spektar PEG12 + 3,0 n-ZnO 120 h UV

Slika 43. prikazuje karakteristične vibracijske vrpce FTIR spektra polimera PEG12 s 3% nanopunila ZnO izloženog UV zračenju 120 sati. U većini slučajeva, punila utječu na već postojeće pikove, smanjujući ili povećavajući njihov intenzitet ili pomičući ih prema većem ili manjem valnom broju, što može biti uzrokovano promjenom u strukturi polimera. Također, može se primijetiti širi odnosno slabije definirani spektar zbog smanjenja homogenosti uzorka (punila mogu biti u obliku čestica koje mogu promijeniti apsorpciju svjetlosti u određenim područjima). Karakteristične vibracijska vrpca na $3442,90 \text{ cm}^{-1}$ odgovara vibracijama istezanja OH skupina PEG-a odnosno njegove karakteristične za hidoksilne završetke. Širi vrh odnosno slabije definirani dio spektra u odnosu spektra čistog PEG polimera ukazuje i na vodikovo vezanje između PEG-a i ZnO nanopunila i apsorpciju vlage jer PEG ima visok afinitet prema vodi, pa starenje može rezultirati značajnim promjenama u spektru zbog interakcija s molekulama vode. Uviđa se pojava novog dijela spektra s maksimumom na $1748,96 \text{ cm}^{-1}$. To je uzrokovano oksidacijom koja je posljedica izlaganja materijala UV

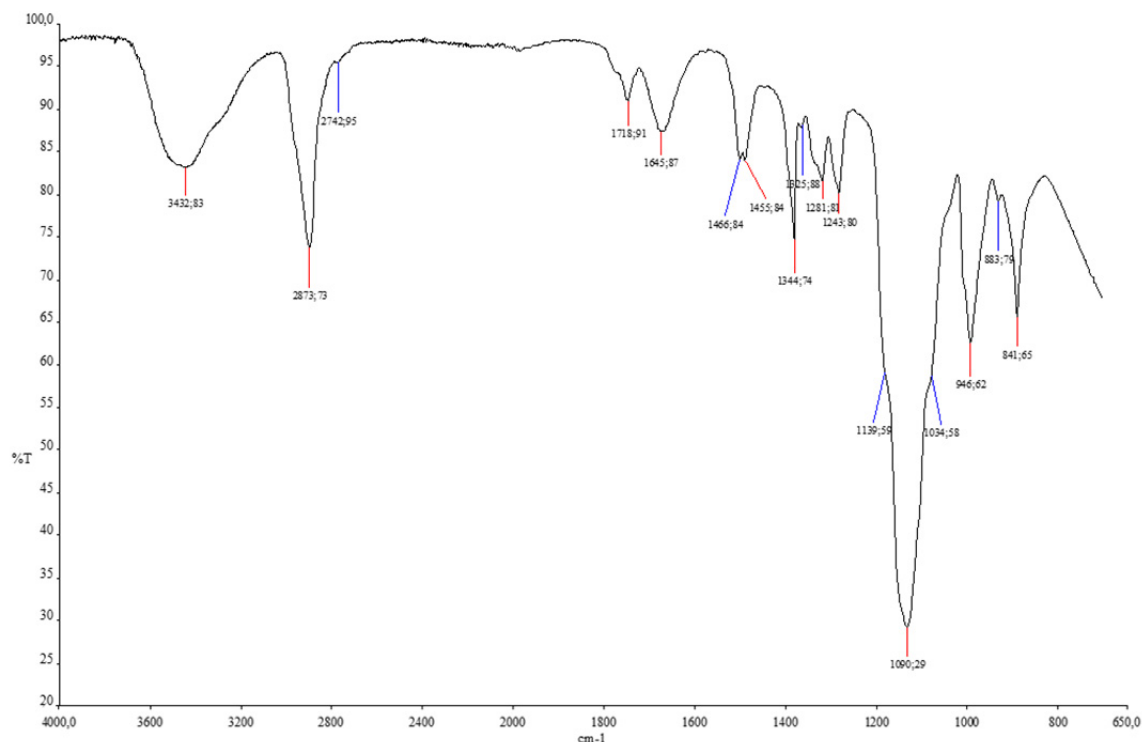
zračenju odnosno fotokatalitičkoj razgradnji. Ta razgradnja je pospješila oksidaciju te nastaje karbonilna skupina. Također se uviđa i povećanje %T pojedinih dijelova spektra koje ukazuju na smanjenje koncentracije tvari koja apsorbira određeni valni broj. Ako nanopunilo (npr. ZnO) stupa u interakciju s polimernom matricom, ono može smanjiti koncentraciju slobodnih funkcionalnih skupina u polimeru. Naprimjer ZnO može vezati -OH skupine iz PEG-a, čineći ih manje dostupnima za apsorpciju IR zračenja. [14,15]



Slika 44. FTIR spektar PEG20 24 h UV

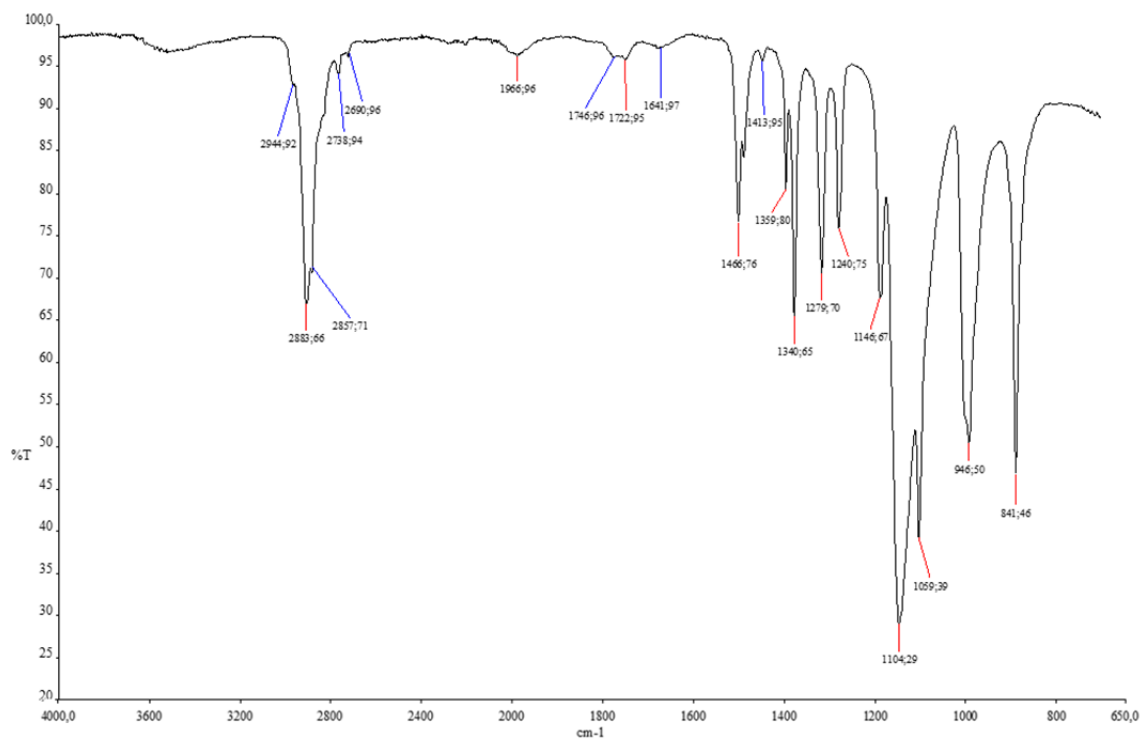
Slika 44. prikazuje karakteristične vibracijske vrpce FTIR spektra polimera PEG20 nakon 24 sata UV zračenja. Vibracije na $2883,68\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama rastezanja CH_2 veze odnosno PEG monomerne jedinice alkilnog lanca polimera. Blagi prijelaz s maksimumom na $1740,97\text{ cm}^{-1}$ odgovara vibracijama istežanja O-H veze. Savijanja u ravnini CH_2 veze („scissoring“) odgovaraju vrpce na $1466,72\text{ cm}^{-1}$. Vibracija njihanja veze CH_2 je na $1341,58\text{ cm}^{-1}$. CH_2 savijanje veze je na $1241,76\text{ cm}^{-1}$ i $1278,64\text{ cm}^{-1}$. C–O rastezanje, CH_2 njihanje veze na $1145,64\text{ cm}^{-1}$. C–O, C–C rastezanje veze je na vrpce s valnim brojem $1096,33\text{ cm}^{-1}$.

Vibracije savijanja CH₂ vidljive su i na 1059,33 cm⁻¹. Vibracija savijanja CH₂ veze također odgovara 959,48 cm⁻¹ i 946,49 cm⁻¹. C–O vibracije rastezanja, C–C vibracije rastezanja, CH₂ savijanje (njihajna vibracija) nalazi se 840,35 cm⁻¹. [13]



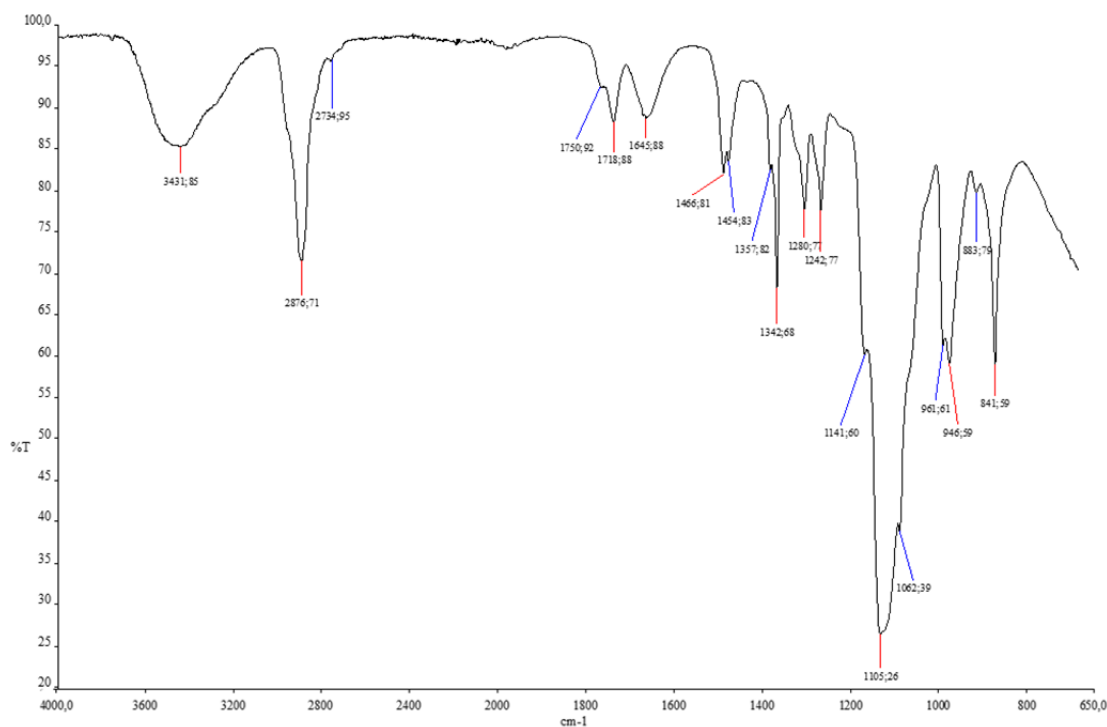
Slika 45. FTIR spektar PEG20 120 h UV

Slika 45. prikazuje karakteristične vibracijske vrpce FTIR spektra polimera PEG20 nakon 120 sati izlaganja UV zračenja. Apsorpcijska vrpca na 3432,83 cm⁻¹ potvrđuje karakterističnu je za OH skupinu odnosno rastezanje te veze. Vibracije na 2873,73 cm⁻¹ odgovaraju vibracijama rastezanja CH₂ veze odnosno PEG monomerne jedinice alkilnog lanca polimera. Blagi prijelaz sa maksimumom na 1645,87 cm⁻¹ odgovara vibracijama istežanja O-H veze.. Savijanja u ravnini CH₂ veze („scissoring“) odgovaraju vrpce na 1455,84 cm⁻¹ i 1466,84 cm⁻¹. Vibracija njihajna veze CH₂ je na 1344,74 cm⁻¹. CH₂ savijanje veze je na 1243,80 cm⁻¹ i 1281,81 cm⁻¹. C–O rastezanje, CH₂ njihajne veze na 1145,64 cm⁻¹. C–O, C–C rastezanje veze je na vrpce s valnim brojem 1090,29 cm⁻¹. Vibracija savijanja CH₂ veze također odgovara 959,48 cm⁻¹ i 946,62 cm⁻¹. C–O vibracije rastezanja, C–C vibracije rastezanja, CH₂ savijanje (njihajna vibracija) nalazi se 841,65 cm⁻¹. [13]



Slika 46. FTIR spektar PEG20 + 3,0 n-ZnO 24 h UV

Kao i na spektru za PEG12000 sa dodatkom ZnO na slici 46. vidljive su slične promjene: širenje odnosno nestanak apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije OH skupine i nastanak maksimuma na 1059, 39 cm⁻¹



Slika 47. FTIR spektar PEG20 + 3,0 n-ZnO 120 h UV

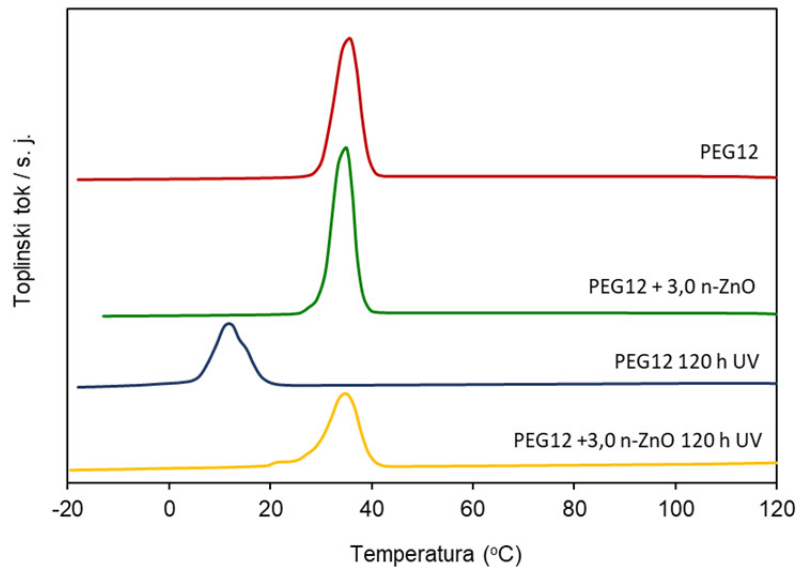
Kao i na spektru za PEG12 dodatkom ZnO na *Slici 47.* vidljive su sljedeće promjene: širenje apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije OH skupine i nastanak novih maksimuma na $1062,39\text{ cm}^{-1}$ i $1141,60\text{ cm}^{-1}$ te nastanak vibracija karbonilnih veza na području od oko 1650 do 1750 cm^{-1} . Sve ovo uzrokovano je oksidacijom zbog UV zračenja i dodatkom ZnO. [16]

Iako je molekulska masa PEG segmenata u kompozitima različita, karakteristični oblici vrhova četiriju skupina kompozita s PEG polimerima različitih molekulskih masa u osnovi su isti, što također ukazuje na to da molekulska masa PEG-a ima mali učinak na FTIR spektre kompozita.

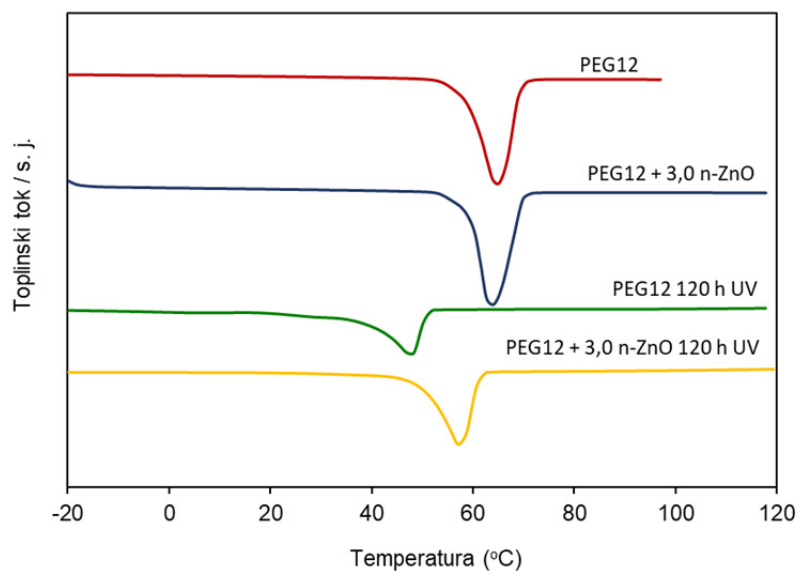
Dakle, osnovna razlika u FTIR analizi između čistog polimera i polimera s punilima bit će prisutnost dodatnih ili promijenjenih pikova koji odgovaraju vibracijama funkcionalnih skupina u punilima, ali i vibracijama novonastalih skupina kao u ovom slučaju karbonilne skupine. Također je došlo do promjene u intenzitetu ili širini postojećih pikova zbog interakcija između PEG polimera i OH skupina na površini n-ZnO punila.

4.4.2. Rezultati DSC analize

U nastavku je provedena DSC analiza PEG12 i PEG20 polimera i PEG/n-ZnO kompozita s najvećim udjelom, 3%, n-ZnO, prije i nakon izlaganja UV zračenju u vremenu od 120 sati. Na slici 48. prikazane su usporedne krivulje ciklusa hlađenja a na slici 49. usporedne krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PEG12 i PEG12 s 3% n-ZnO prije i nakon 120 h UV zračenja a u tablici 7. su dane vrijednosti temperatura i entalpija očitanih iz termograma.



Slika 48. DSC termogrami ciklusa hlađenja PEG12 polimera i PEG12/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 120 h UV zračenja



Slika 49. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PEG12 polimera i PEG12/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 120 h UV zračenja

Tablica 7. Toplinska svojstva PEG12 polimera i PEG/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 120 sati UV zračenja

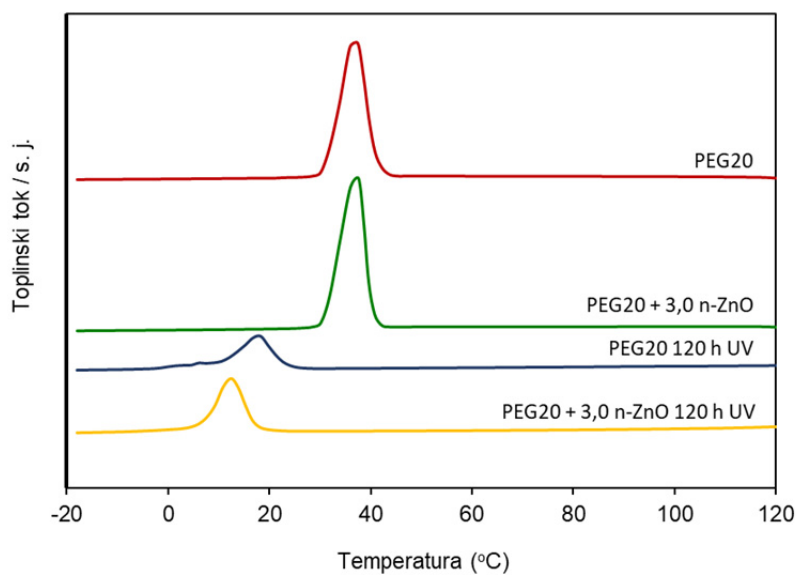
UZORAK	2. ciklus zagrijavanja		ciklus hlađenja	
	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/\text{J/g}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J/g}$
PEG12	66,0	166,3	34,0	153,7
PEG12+ 3,0 n-ZnO	64,8	155,5	32,7	155,5
PEG12 120 h UV	47,7	69,4	11,8	72,8
PEG12+ 3,0 n-ZnO 120 h UV	57,8	98,1	34,6	100,2

Nakon 120 h UV zračenja vidljive su znatne promjene u strukturi PEG12 i PEG12/3,0 n-ZnO kompozita. Pomak temperature taljenja ishodnog polimera PEG12 i PEG12/n-ZnO kompozita prema nižoj temperaturi uz znatno sniženje vrijednosti entalpije taljenja ukazuje na razrušavanje kristalne strukture PEG12 polimera kao posljedica fotorazgradnje. Dodatak n-ZnO punila u PEG12 matricu rezultira manjim promjenama u strukturi nakon 120 h UV zračenja u odnosu na ishodni PEG12 polimer. Temperatura taljenja PEG12/n-ZnO kompozita nakon UV zračenja niža je za 8°C od PEG12 odnosno 7°C od PEG12/n-ZnO kompozita prije zračenja dok se kod čistog PEG12 polimera pomiče za 19°C u odnosu na ishodni PEG12. Entalpija taljenja PEG12/n-ZnO kompozita nakon UV zračenja smanjuje se za 68,2 J/g u odnosu na PEG12 odnosno za 57,4 J/g u odnosu na PEG12/n-ZnO kompozit. Kod PEG12 polimera nakon zračenja znato se mijenja udio kristalne faze dok dodatak n-ZnO pokazuje zaštitni učinak prema UV zračenju.

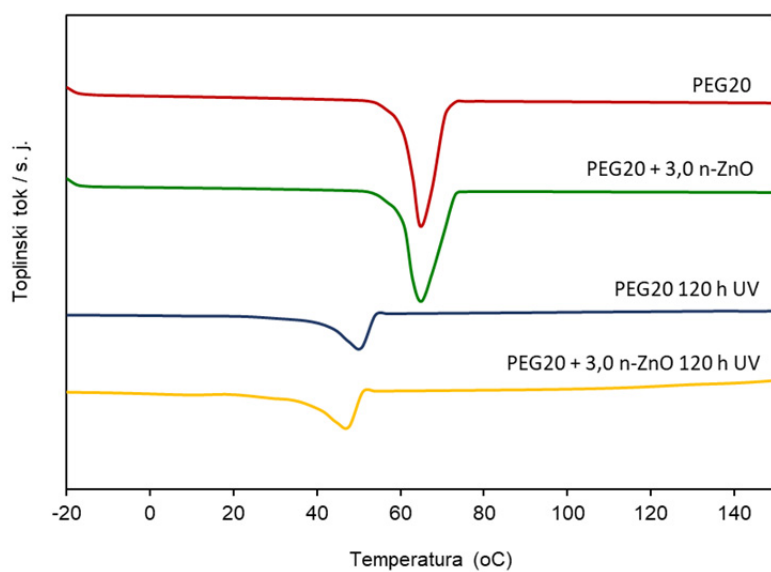
Na slici 50. prikazane su usporedne krivulje ciklusa hlađenja a na slici 51 usporedne krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PEG20 i PEG20 s 3% n-ZnO prije i nakon 120 h UV zračenja a u tablici 8 su dane vrijednosti temperatura i entalpija očitanih iz termograma.

Nakon 120 h UV zračenja vidljive su znatne promjene u strukturi PEG20 i PEG20/3,0 n-ZnO kompozita. Pomak temperature taljenja ishodnog polimera PEG20 i PEG20/n-ZnO kompozita prema nižoj temperaturi uz znatno sniženje vrijednosti entalpije taljenja ukazuje na razrušavanje kristalne strukture PEG20 polimera kao posljedica fotorazgradnje. Dodatak n-ZnO punila u PEG20 matricu rezultira gotovo jednakim promjenama u strukturi nakon 120 h UV zračenja u odnosu na ishodni PEG20 polimer. Temperatura taljenja PEG20/n-ZnO kompozita nakon UV zračenja niža je za 18,8°C od PEG12 odnosno 18,7°C od PEG12/n-ZnO

kompozita prije zračenja dok se kod čistog PEG20 polimera pomiče za $15,8^{\circ}\text{C}$ u odnosu na ishodni PEG12.



Slika 50. DSC termogrami ciklusa hlađenja PEG20 polimera i PEG20/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 120 h UV zračenja



Slika 51. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PEG20 polimera i PEG20/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 120 h UV zračenja

Tablica 8. Toplinska svojstva PEG20 polimera i PEG/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 120 sati UV zračenja

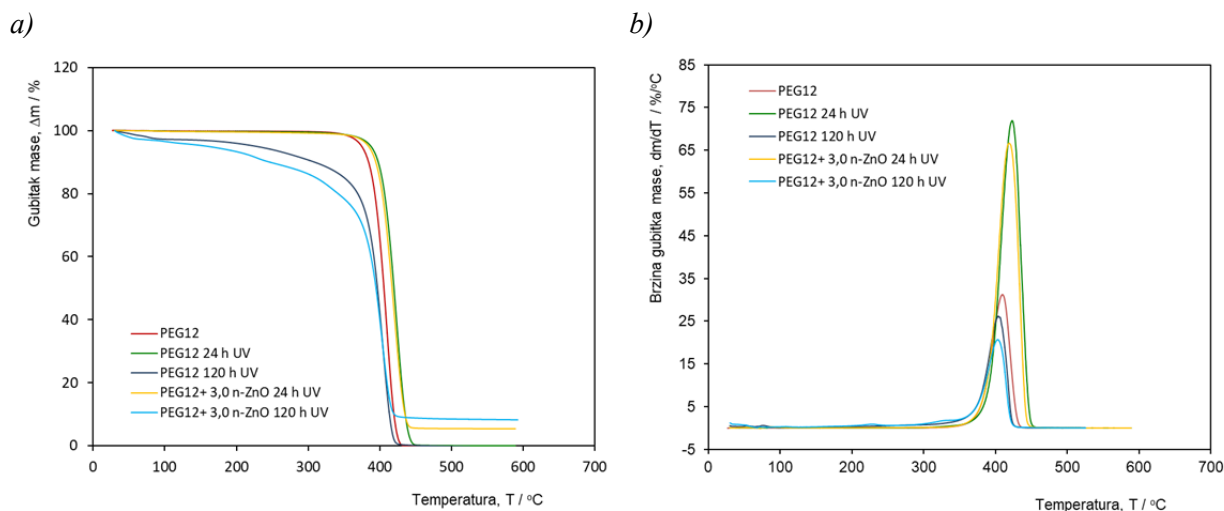
UZORAK	2. ciklus zagrijavanja		ciklus hlađenja	
	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/\text{J/g}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J/g}$
PEG20	65,8	162,5	35,2	163,4
PEG20 + 3,0 n-ZnO	65,7	159,2	35,3	160,1
PEG20 120 h UV	50,0	64,1	17,8	61,4
PEG20 + 3,0 n-ZnO 120 h UV	47,0	73,7	12,5	78,6

Entalpija taljenja PEG20/n-ZnO kompozita nakon UV zračenja smanjuje se za 88,8 J/g u odnosu na PEG20 odnosno za 98,4 J/g u odnosu na PEG12/n-ZnO kompozit. Kod PEG20 polimera nakon zračenja znatno se mijenja udio kristalne faze s dodatak n-ZnO u ovoj matrici ne pokazuje zaštitni učinak prema UV zračenju. Razlog je vjerojatno u načinu na koji se smještene nanočestice punila. Vjerojatno se nanočestice u PEG12 matrici smještaju na površini dok se kod PEG20 smještaju u unutrašnjosti, što rezultira boljom apsorpcijom UV zraka kod PEG12 polimera.

Nakon 120 h UV zračenja vidljive su znatne promjene u strukturi PEG20 i PEG20/3,0 n-ZnO kompozita. Pomak temperature taljenja ishodnog polimera PEG20 i PEG20/n-ZnO kompozita prema nižoj temperaturi u znatno sniženje vrijednosti entalpije taljenja ukazuje na razrušavanje kristalne strukture PEG20 polimera kao posljedica fotorazgradnje.

4.4.3. Rezultati TGA analize

U nastavku je provedena TGA analiza PEG12 i PEG20 polimera i PEG/n-ZnO kompozita s najvećim udjelom, 3%, n-ZnO, prije i nakon izlaganja UV zračenju u vremenu od 120 sati. Na slici 52 prikazane su usporedne TG i DTG krivulje PEG12 polimera i PEG12 s 3% n-ZnO kompozita a na slici 53 usporedne TG i DTG krivulje PEG20 i PEG20 s 3% n-ZnO prije i nakon 120 h UV zračenja a u tablici 8 i 9 su dane vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja.



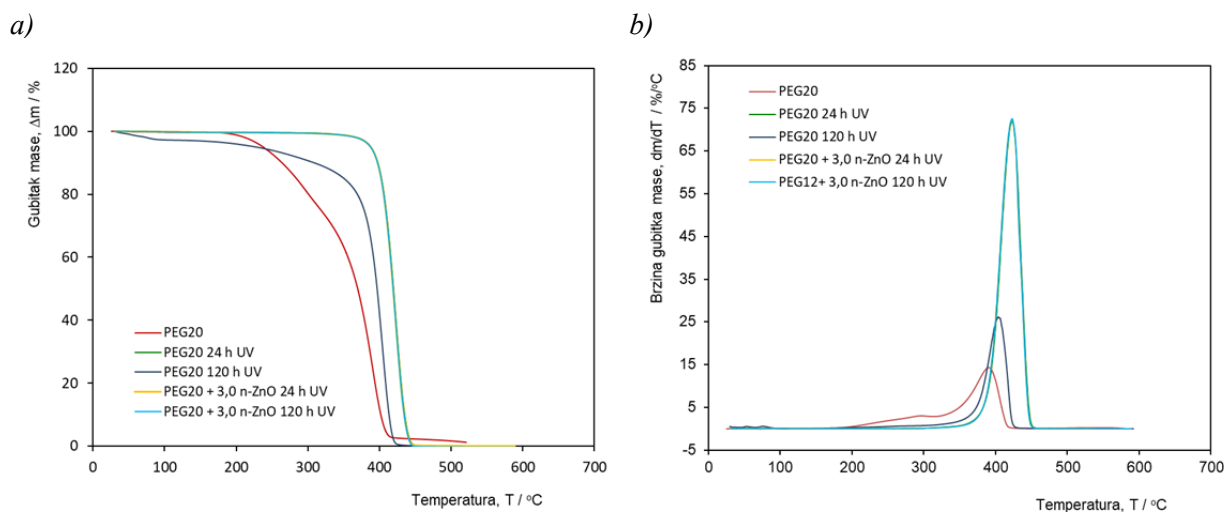
Slika 52. a) TG i b) DTG krivulje PEG12 polimera i PEG12/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 24 i 120 h UV zračenja

Vidljivo je da nakon 24 h UV zračenja nema znatnih promjena toplinske stabilnosti PEG12 i PEG12/n-ZnO kompozita dok se toplinska stabilnost nakon 120 sati UV zračenja znatno smanjuje bez obzira na dodatak n-ZnO. Naime, dodatak n-ZnO ne doprinosi porastu toplinske stabilnosti PEG12 polimera. Rezultat ukazuje da je tijekom 120 h izlaganja UV zračenju došlo do degradacije PEG12 polimera, kidanja lanaca i smanjenja molekulske mase, što rezultira manjom toplinskom stabilnošću.

Tablica 8. Rezultati TGA analize PEG12/n-ZnO kompozita nakon 24 i 120 sati UV zračenja

UZORAK	TG						DTG
	$T_{poč}/^{\circ}C$	$T_{kraj}/^{\circ}C$	$T_5/^{\circ}C$	$T_{50}/^{\circ}C$	$T_{95}/^{\circ}C$	$R / \%$	$T_{max}/^{\circ}C$
PEG12 24 h UV	401,4	438,7	391,2	422,4	441,8	1,39	425,7
PEG12 120 h UV	254,0	383,9	67,6	340,6	595,4	12,11	347,1
PEG12 + 3,0 n-ZnO 24 h UV	387,8	435,1	384,2	417,0	588,8 (94,6%)	5,38	419,0
PEG12 + 3,0 n-ZnO 120 h UV	374,0	415,0	159,8	394,6	595,5 (91,8%)	8,22	403,2

$T_{poč}$ - temperatura početka razgradnje; T_{kraj} - temperatura kraja razgradnje; T_5 - temperatura kod 5 % gubitka mase; T_{50} - temperatura kod 50% gubitka mase; T_{95} - temperatura kod 95 % gubitka mase T_{max} - temperatura maksimalne brzine razgradnje, R - ostatak nakon razgradnje



Slika 53. a) TG i b) DTG krivulje PEG20 polimera i PEG20/3,0 n-ZnO kompozita prije i nakon 24 i 120 h UV zračenja

Tablica 9. Rezultati TGA analize PEG20/n-ZnO kompozita nakon 24 i 120 sati UV zračenja

UZORAK	TG						DTG
	$T_{poc.}/^{\circ}C$	$T_{kraj}/^{\circ}C$	$T_5/^{\circ}C$	$T_{50}/^{\circ}C$	$T_{95}/^{\circ}C$	$R / \%$	$T_{max}/^{\circ}C$
PEG20 24 h UV	400,9	437,9	387,5	419,7	438,9	0	423,1
PEG20 120 h UV	379,2	416,0	227,6	396,7	416,5	0	403,8
PEG20 + 3,0 n-ZnO 24 h UV	391,3	436,6	387,8	419,0	437,9	3,25	423,2
PEG20 + 3,0 n-ZnO 120 h UV	342,7	413,4	93,2	381,3	424,5	3,53	397,2

$T_{poc.}$ - temperatura početka razgradnje; T_{kraj} - temperatura kraja razgradnje; T_5 - temperatura kod 5 % gubitka mase; T_{50} - temperatura kod 50% gubitka mase; T_{95} - temperatura kod 95 % gubitka mase T_{max} - temperatura maksimalne brzine razgradnje, R - ostatak nakon razgradnje

Vidljivo je da nakon 24 h UV zračenja nema znatnih promjena toplinske stabilnosti PEG20 i PEG20/n-ZnO kompozita dok se toplinska stabilnost nakon 120 sati UV zračenja smanjuje kod ishodnog PEG20. Vidljivo je da dodatak n-ZnO doprinosi porastu toplinske stabilnosti PEG20 polimera te nakon 120 h izlaganja UV zračenju nema znatnih promjena na TG i DTG krivuljama.

Kod uzorka ishodnog PEG20 bez n-ZnO dolazi do degradacije, kidanja lanaca i smanjenja molekulske mase, što rezultira manjom toplinskom stabilnošću.

6. ZAKLJUČAK

- Mjerenja kontaktnog kuta su pokazala da su PEG12 i PEG20 polimeri manje polarnog karaktera u odnosu na nano-ZnO punilo.
- Vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenata PEG12 i PEG20 polimera su slične, što upućuje na podjednaku mogućnost doprinosa disperzijskih i polarnih sila kod oba polimera. Viša vrijednost polarne komponente n-ZnO punila posljedica je hidrofilne prirode površine.
- Viša vrijednost polarne komponente, γ^p , n-ZnO punila ukazuje na polarniju prirodu površine, dok niže vrijednosti polarne komponente PEG12 i PEG20 polimera ukazuje na njihovu nepolarnu prirodu. Stupanj polarnosti n-ZnO punila je gotovo tri puta veći od stupnja polarnosti PEG polimera. Rezultati ukazuju da n-ZnO ima veću sposobnost uspostavljanja polarnih interakcija, što može rezultirati boljom adhezijom s polarnim tvarima.
- Rezultati ukazuju na mogućnost uspostavljanja slabijih interakcija između polarnog polarnog ZnO punila i manje polarnih PEG polimera.
- Na osnovi proračuna termodinamičkih parametara adhezije utvrđeno je da optimalne uvjete adhezije bolje zadovoljava PEG12/n-ZnO kompozit za koji je dobivena viša vrijednost termodinamičkog rada adhezije, niža vrijednost međupovršinske energije i pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja što ukazuje na bolje interakcije na međupovršini PEG12/n-ZnO u odnosu na PEG20/n-ZnO kompozit.
- DSC analiza je pokazala da postoje izvjesne razlike u kristalnoj strukturi PEG12 i PEG20 polimera, međutim dodatak n-ZnO punila u PEG12 i PEG20 kompozit ne utječe znatno na kristalnu strukturu polimera. n-ZnO neznatno ometa kristalizaciju PEG matrica i neznatno razrušava kristalnu strukturu PEG polimera. DSC analizom potvrđena je semikristalna struktura PEG12 i PEG20 polimera
- TGA analizom utvrđeno je da dodatak n-ZnO značajno ne doprinosi porastu toplinske stabilnosti kompozita te da je veća toplinska stabilnost PEG12 polimera u odnosu na PEG20 polimer.
- FTIR, DSC i TGA analiza PEG12 i PEG20 polimera i PEG/n-ZnO kompozita nakon izlaganja UV zračenju u vremenu od 24 i 120 sati ukazuje na zaštitni učinak nanočestica ZnO osobito u PEG12 polimeru.

8. LITERATURA

- [1] Khan, Idrees & Khan, Ibrahim & Saeed, Khalid & Ali, Nisar & Zada, & Khan, Adnan & Ali, Farman & Bilal, Muhammad & Akhter, Mohammed. (2022). Polymer nanocomposites: an overview. (DOI:10.1016/B978-0-323-91611-0.00017-7)
- [2] Kompozitni materijali - Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [3] Mirela Leskovic, Sanja Lučić Blagojević - Kolegij Inženjerstvo površina 2011-2012 2 dio.ppt
- [4] <https://theory.labster.com/peg/> (pristupljeno 18.10.2024)
- [5] Mahmood, Mohammad & Jan, Sadaqat & Shah, Ibrar & Khan, Imran. (2016). Growth Parameters for Films of Hydrothermally Synthesized One-Dimensional Nanocrystals of Zinc Oxide. International Journal of Photoenergy. 2016. 1-12. 10.1155/2016/3153170.
- [6] Emi Govorčin Bajsić - Prerada polimera - Interna skripta
- [7] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija II. dio, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995
- [8] J. Litster, B. Ennis, The science and engineering of granulation processes, Kluwer Academic Publishers, AH Dordrecht, The Netherlands, 2004
- [9] T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010.
- [10] Metode toplinske analize - Interna skripta za studente poslijediplomskog studija Kemijsko inženjerstvo i Primijenjena kemija, prof. dr. sc. Jelena Macan
- [11] Hrnjak – Murgić, Z., Karakterizacija materijala, FKIT, Zagreb, 2016
- [12] <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/images/357/253/6ffc37e6-6e09-4906-87a9-29bd699ab5bf/640/6ffc37e6-6e09-4906-87a9-29bd699ab5bf> (pristupljeno 14.11.2024)

- [13] Vrandečić, N. S., Erceg, M., Jakić, M., & Klarić, I. (2010). - *Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight.*
- [14] Sazali, N., Ibrahim, H., Jamaludin, A. S., Mohamed, M. A., Salleh, W. N. W., & Abidin, M. N. Z. (2020). *Degradation and stability of polymer: A mini review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 788, 012048. (DOI:10.1088/1757-899x/788/1/012048)
- [15] Chalmers, J. M. (2006). *Infrared Spectroscopy in Analysis of Polymers and Rubbers. Encyclopedia of Analytical Chemistry.* doi:10.1002/9780470027318.a201
- [16] Chao Y.-Ch., Su Sh.-K., Lin Ya-W., Hsu W.-T, Huang K.-Sh. Interfacial Properties of Polyethylene Glycol/Vinyltriethoxysilane (PEG/VTES) Copolymers and their Application to Stain Resistance *J Surfactants Deterg* 15(3) 2011 299–305.

ŽIVOTOPIS

Franjo Glibo [REDACTED] Školovanje je započeo 2004. godine u mjestu Kuzmica gdje je završio prva 4. razreda osnovne škole. Osnovnu školu nastavlja i završava u Osnovnoj školi Antuna Kanižlića u Požegi. Nakon završetka osnovne škole upisuje Prirodoslovno - matematičku Gimnaziju u Požegi. Po završetku srednje škole upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu Kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studentsku praksu sam završio na Institutu Ruđer Bošković na Zavodu za kemiju materijala. Završni rad završava na Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa pod vodstvom mentorice doc. dr. sc. Željke Ujević Andrijić. Tema završnog rada bila je Razvoj mjernog pretvornika za mjerenje koncentracije otopina. Nakon toga upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom diplomskog studija radio je studentski posao u „Pliva Hrvatska d.o.o“ u R&D sektoru u laboratoriju za istraživanje i sintezu kokristala. te nakon toga kao predaje kao izvanredni nastavnik Tehničku kulturu u Osnovnoj školi Antuna Kanižlića u Požegi.